

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年5月15日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/041091 A1(51) 国際特許分類: H01B 1/06,
H01M 8/02, 8/10, C08J 5/22, C08G 77/50

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11242

(22) 国際出願日: 2002年10月29日 (29.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-332977

2001年10月30日 (30.10.2001) JP

特願 2002-029781 2002年2月6日 (06.02.2002) JP

特願 2002-109493 2002年4月11日 (11.04.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 積水化
学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満2丁目
4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 野村 茂樹 (NO-
MURA, Shigeki) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県 つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 杉本
俊哉 (SUGIMOTO, Toshiya) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県
つくば市 和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki
(JP). 中村 雅則 (NAKAMURA, Masanori) [JP/JP]; 〒
300-4292 茨城県 つくば市 和台32 積水化学工業
株式会社内 Ibaraki (JP). 山内 健司 (YAMAUTI, Kenji)
[JP/JP]; 〒300-4292 茨城県 つくば市 和台32 積水化
学工業株式会社内 Ibaraki (JP).(74) 代理人: 河備 健二 (KAWABI, Kenji); 〒170-0013 東京
都 豊島区 東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル
6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROTON CONDUCTING MEMBRANE, PROCESS FOR ITS PRODUCTION, AND FUEL CELLS MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池

WO 03/041091 A1 (57) Abstract: A proton conducting membrane crosslinked by silicon-oxygen linkages, which is characterized by bearing (a) a carbon-containing organic-inorganic composite structure (A) covalently bonded to plural silicon-oxygen crosslinks and (b) an acid-containing structure (B) which bears acid groups and is covalently bonded to a silicon-oxygen crosslink and which is excellent in heat resistance, durability, dimensional stability, fuel barrier properties and so on and exhibits excellent protonic conductivity even at high temperature; fuel cells made by using the membrane; and a process for production of the membrane, characterized by comprising the first step of preparing a mixture containing an organic-inorganic composite crosslinkable compound (C) which bears plural crosslinkable silyl groups and carbon atoms covalently bonded thereto and an acid-containing compound (D) which bears a crosslinkable silyl group and an acid group, the second step of forming the mixture into a film, and the third step of crosslinking the obtained film either through hydrolysis and condensation of crosslinkable silyl groups contained in the film or through condensation thereof.

[統葉有]



(57) 要約:

ケイ素-酸素結合による架橋構造を有する架橋性のプロトン伝導性膜であって、該プロトン伝導性膜中に、(a) 複数のケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ炭素原子を含む有機無機複合構造体(A)と、(b)ケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ酸基を有する酸含有構造体(B)とを有することを特徴とする、耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性などに優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、およびこれらのプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池が提供される。

さらに、その製法としては、複数の架橋性シリル基を有し、かつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物(C)と、架橋性シリル基を有し、かつ酸基を有する酸基含有化合物(D)とを含有する混合物を調製する第1の工程と、それを製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合、又は縮合のみをさせることにより架橋構造を形成する第3の工程とを含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法などが提供される。

明細書

プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池

技術分野

本発明は、プロトン（水素イオン）伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池に関し、さらに詳しくは、耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性などに優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いてなる燃料電池に関し、同時に、直接メタノール、メタンなどの燃料を供給する直接燃料型燃料電池に供されるプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いてなる燃料電池に関する。

背景技術

近年、燃料電池は、発電効率が高くかつ環境特性に優れているため、社会的に大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の発電装置として注目されている。

燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類されるが、この中でも固体高分子形燃料電池（以下、P E F Cと略称する場合がある）は、他のいずれのタイプに比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体（たとえば、車両のパワーソース）用、携帯用等の電源として次世代の主力とされている。

このように、P E F Cは、原理的に優れた長所を有しており、実用化に向けた開発が盛んに行われている。このP E F Cでは、燃料として通常、水素を用いる。水素は、P E F Cのアノード側に設置された触媒に

よりプロトン（水素イオン）と電子に分解される。このうち、電子は、外部に供給され、電気として使用され、P E F Cのカソード側へと循環される。一方、プロトンはプロトン伝導性膜（電解質膜）に供給され、プロトン伝導性膜を通じてカソード側へと移動する。カソード側では、プロトン、循環してきた電子、および外部から導入される酸素が触媒により結合され、水が生じる。すなわち、P E F C単体で見れば、P E F Cは、水素と酸素から水を作る際に電気を取り出す非常にクリーンなエネルギー源である。

燃料電池に供給される水素は、何らかの方法（たとえばメタノール改質による水素抽出）で得た水素を使うのが通常であるが、直接、メタノールなどを燃料電池に導入し、触媒によりメタノール（通常水を併用する）からプロトンと電子を取り出す、直接燃料型燃料電池も盛んに検討されつつある。

ここで、プロトン伝導性膜は、アノードで生じたプロトンをカソード側に伝える役目を持つ。上記の通り、このプロトンの移動は、電子の流れと協奏的に起こるものである。すなわち、P E F Cにおいて、高い出力（すなわち高い電流密度）を得るためにには、プロトン伝導を十分な量、高速に行う必要がある。従って、プロトン伝導性膜の性能がP E F Cの性能を決めてしまうキーマテリアルといつても過言ではない。また、プロトン伝導性膜は、プロトンを伝導するだけではなく、アノードとカソードの電気絶縁をする絶縁膜としての役割と、アノード側に供給される燃料がカソード側に漏れないようにする燃料バリア膜としての役割も併せ持つ。

現在、P E F Cにおいて使用されている主なプロトン伝導性膜は、パ

一フルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基を有するフッ素樹脂系膜である。このようなスルホン化フッ素樹脂系膜としては、例えば、Nafion（登録商標）膜（DuPont社、米国特許第4, 330, 654号）、Dow膜（Dow Chemical社、特開平4-366137号公報）、Aciplex（登録商標）膜（旭化成工業（株）社、特開平6-342665号公報）、Flémion（登録商標）膜（旭硝子（株）社）等が知られている。

これらフッ素樹脂系膜は、燃料電池が使用される湿潤状態下において、130°C近辺にガラス転移温度（T_g）を有しているといわれ、この温度近辺より、いわゆるクリープ現象が起こり、その結果、膜中のプロトン伝導構造が変化し、安定的なプロトン伝導性能が発揮できず、さらには膜が膨潤形態に变成し、ゼリー状となって非常に破損しやすくなり、燃料電池の故障につながる。

以上のような理由により、現在使用されている安定的に長期使用可能な最高温度は通常80°Cとされている。

燃料電池は、その原理において化学反応を用いているため、高温で作動させる方が、エネルギー効率が高くなる。すなわち、同じ出力を考えれば、高温で作動可能な装置の方が、より小型で軽量にすることができる。また、高温で作動させると、その排熱をも利用することができるため、いわゆるコジェネレーション（熱電併給）が可能となり、トータルエネルギー効率は飛躍的に向上する。従って、燃料電池の作動温度は、ある程度高い方がよいとされ、通常、100°C以上、特に120°C以上が好ましいとされている。

また、供給される水素が十分に精製されていない場合、アノード側に使用されている触媒が、燃料の不純物（たとえば一酸化炭素）により活性を失う場合があり（いわゆる触媒被毒）、P E F Cの寿命を左右する大きな課題となっている。この触媒被毒に関しても、高温で燃料電池を作動させることができれば回避できることが知られており、この点からも燃料電池は、より高温で作動させることが好ましいといえる。さらに、より高温での作動が可能となると、触媒自体も従来使用されている白金などの貴金属の純品を使用する必要がなく、種々金属の合金を使用することが可能となり、コストの面、あるいは資源の面からも非常に有利である。

また、直接燃料型燃料電池では、現在、燃料から直接、効率よくプロトンと電子を抽出する種々の検討が行われているが、十分な出力を得るために、低温では困難であり、高温（たとえば150°C以上）では可能性があるとされている。

このように、P E F Cは、種々の面からより高温で作動させることが好ましいとされているにもかかわらず、プロトン伝導性膜の耐熱性が前述の通り80°Cまでであるため、作動温度も80°Cまでに規制されているのが現状である。

また、燃料電池作動中に起こる反応は、発熱反応であり、作動させると、P E F C内の温度は自発的に上昇する。しかしながら、プロトン伝導性膜は、80°C程度までの耐熱性しか有しないため、80°C以上にならないようにP E F Cを冷却する必要がある。冷却は、通常水冷方式がとられ、P E F Cのセパレータ部分にこのような冷却の工夫が入れられ

る。このような冷却手段をとると、P E F Cが装置全体として大きく、重くなり、P E F Cの本来の特徴である小型、軽量という特徴を十分に生かすことができない。特に、作動限界温度が80°Cとすると、冷却手段として最も簡易な水冷方式では、効果的な冷却が困難である。もし、100°C以上の作動が可能であると、水の蒸発熱として効果的に冷却することができ、更に水を還流させることにより、冷却時に用いる水の量を劇的に低減できるため、装置の小型化、軽量化が達成できる。特に、車輌のエネルギー源として用いる場合には、80°Cで温度制御する場合と、100°C以上で温度制御する場合とを比較すれば、ラジエータ、冷却水の容量が大きく低減できることから、100°C以上で作動可能なP E F C、すなわち100°C以上の耐熱性があるプロトン伝導性膜が強く望まれている。

以上のように、発電効率、コジェネレーション効率、コスト・資源の面、冷却効率など、種々の面でP E F Cの高温作動、すなわちプロトン伝導性膜の高温耐熱性が望まれているにもかかわらず、十分なプロトン伝導性と耐熱性を併せ持つプロトン伝導性膜は存在していない。

このような背景のもと、P E F Cの運転温度を上昇させるために、これまで、種々の耐熱性のあるプロトン伝導性材料が検討され、提案されている。

代表的なものとしては、従来のフッ素系膜の代わりとなる耐熱性の芳香族系高分子材料があり、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982号公報）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943号、特開平10-45913号公報）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510号公報）等が挙げられる。

これらの芳香族系高分子材料は、高温時における構造変化が少ないと
いう利点があるが、一方、芳香族に直接スルホン酸基、カルボン酸基など
を導入したものが多く、この場合には、高温において顕著な脱スルホ
ン、脱炭酸が起こる可能性が高く、高温作動膜としては好ましくない。

また、これらの芳香族系高分子材料は、フッ素樹脂系膜のように、イ
オンチャネル構造などをとらない場合が多く、その結果、十分なプロト
ン伝導性を得るために酸基を数多く導入する必要があり、膜の安定性
の低下や热水に対する安定性が低下し、場合によっては热水にて溶解し
てしまうという問題がある。さらに、水が存在すると膜全体がフッ素樹
脂系膜と同様に強く膨潤する傾向があり、この乾燥状態と湿潤状態での
膜サイズの変化のため、膜一電極接合体の接合部に応力がかかり、膜と
電極の接合部がはがれたり、膜が破れたりする可能性が高く、更に、膨
潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性があるという問題がある
。さらに、芳香族系高分子材料は、乾燥状態ではいずれも極めて剛直な
高分子化合物であるため、膜一電極接合体形成の際、破損等の可能性が
高いという問題がある。

一方、プロトン伝導性材料としては、次のような無機材料も提案され
ている。例えば、南らは、加水分解性シリル化合物中に種々の酸を添加
することにより、プロトン伝導性の無機材料を得ている (Solid
State Ionics 74 (1994)、第105頁)。しかし
ながら、これらの無機材料は、高温でも安定的にプロトン伝導性を示す
が、薄膜とした場合には、割れやすく、取り扱いや膜一電極接合体作製
が困難であるという問題がある。

そして、こうした問題を克服するために、例えばプロトン伝導性の無機材料を粉碎してエラストマーと混合する方法（特開平8-249923号公報）、スルホン酸基含有高分子と混合する方法（特開平10-69817号公報）等が試みられているが、これらの方法は、いずれもバインダーの高分子物質が無機架橋体とが混合されただけであるため、基本的な熱物性は高分子物質単独と大きな差がなく、高温領域では高分子物質の構造変化が起り、安定的なプロトン伝導性を示さず、しかも多くの場合、プロトン伝導性も高くない。

以上のように、従来の固体高分子形燃料電池における問題点を改善するためには、種々の電解質膜材料についての研究開発が行われてきたにもかかわらず、これまでのところ、高温（例えば100°C以上）で充分な耐久性を有し、機械的性能等の諸物性を満足したプロトン伝導性膜は、未だ存在しないのが現状であった。

他方、水素に代えてメタノールを燃料として用いる直接メタノール型燃料電池（以下、DMFCと略称する場合がある）では、メタノールが直接膜に接することになる。現在用いられているNafion（登録商標）などのスルホン化フッ素樹脂系膜では、膜とメタノールの親和性が高く、膜がメタノールを吸収することにより極度に膨潤、場合によっては溶解し、燃料電池の故障の原因となる。また、メタノールは酸素極側に漏れ出し、燃料電池の出力が大きく低下する。これは芳香環含有の電解質膜でも共通した課題である。このように、DMFCにおいても、効率的かつ耐久性を有した膜が現在のところ存在していない。

本発明の目的は、従来の固体高分子形燃料電池における問題点を解決

するために、耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性などに優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池を提供することにある。

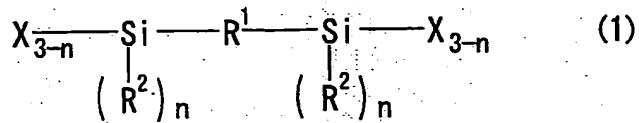
発明の開示

本発明者らは、上記課題に鑑み、銳意研究を重ねた結果、種々の電解質膜材料について検討したところ、膜を構成する必須成分として、特定の有機無機複合構造を有する架橋構造のものと、酸含有架橋構造のものを導入することにより、従来に例を見ない耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性などに優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示す画期的な有機無機複合膜が得られることを見出した。そして、本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

すなわち、本発明の第1の発明によれば、ケイ素-酸素結合による架橋構造を有する架橋性のプロトン伝導性膜であって、該プロトン伝導性膜中に、

- (a) 複数のケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ炭素原子を含む有機無機複合構造体 (A) と、
- (b) ケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ酸基を有する酸含有構造体 (B) とを、有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第2の発明によれば、有機無機複合構造体 (A) は、次の式 (1) で示される構造体であることを特徴とする第1の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。



(式中、Xは架橋に関与する-O-結合又はOH基であり、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基を表し、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、nは0、1又は2のいずれかである。)

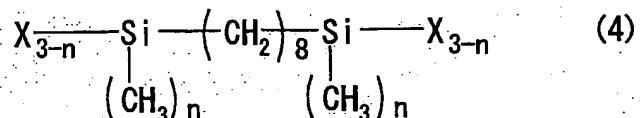
さらに、本発明の第3の発明によれば、式(1)中のR¹は、炭化水素基であることを特徴とする第2の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらにまた、本発明の第4の発明によれば、式(1)中のR¹は、次の式(3)で示される構造を有することを特徴とする第3の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。



(式中、nは1～30の整数である)

また、本発明の第5の発明によれば、有機無機複合構造体(A)は、次の式(4)で示される構造体であることを特徴とする第4の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

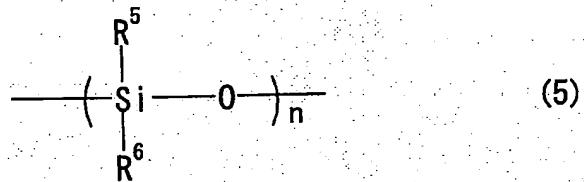


(式中、Xは架橋に関与する-O-結合又はOH基であり、nは0、1

又は2のいずれかである。)

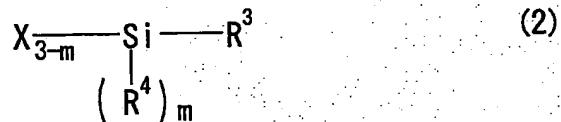
さらに、本発明の第6の発明によれば、式(1)中のR¹は、シロキサン構造を有することを特徴とする第2の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらにまた、本発明の第7の発明によれば、式(1)中のR¹は、次の式(5)で示される構造を有することを特徴とする第6の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。



(式中、R⁵、R⁶は、メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基であり、同一であっても異なっていてもよい。また、nは1～20の整数である。)

また、本発明の第8の発明によれば、酸基含有構造体(B)は、次の式(2)で示される構造体であることを特徴とする第1の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。



(式中、Xは架橋に関与する-O-結合又はOH基であり、R³は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基を表し、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかの整数である。)

れかである。)

さらに、本発明の第9の発明によれば、式(2)中のR³が有する酸基は、スルホン酸基であることを特徴とする第8の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらにまた、本発明の第10の発明によれば、式(2)中のR³は、次の式(6)で示される構造を有することを特徴とする第9の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。



(式中、nは1～20の整数である)

また、本発明の第11の発明によれば、式(6)中のnは、3であることを特徴とする第10の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

一方、本発明の第12の発明によれば、該プロトン伝導性膜中に、さらに、繊維材料(I)を複合させることを特徴とする第1～11のいずれかの発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第13の発明によれば、繊維材料(I)は、短繊維材料(J)及び／又は長繊維材料(K)からなることを特徴とする第12の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらに、本発明の第14の発明によれば、繊維材料(I)は、その表

面をシランカップリング剤処理によりプロトン伝導性を有する表面にすることを特徴とする第12の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらにまた、本発明の第15の発明によれば、繊維材料(I)は、ガラス繊維であることを特徴とする第12の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第16の発明によれば、ガラス繊維は、耐アルカリ性ガラス又は耐酸性ガラスから構成されることを特徴とする第15の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらに、本発明の第17の発明によれば、長繊維材料(K)は、ガラス繊維であって、織布、不織布又は抄造法により製造されたガラス繊維紙のいずれかの形態であることを特徴とする第13の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらにまた、本発明の第18の発明によれば、長繊維材料(K)は、目抜平織形態であることを特徴とする第17の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第19の発明によれば、長繊維材料(K)は、300 μm 以下の厚みを有することを特徴とする第17の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらに、本発明の第20の発明によれば、短繊維材料(J)の含有量

は、有機無機複合構造体（A）と酸含有構造体（B）との合計量100重量部に対して1～75重量部であることを特徴とする第12の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらにまた、本発明の第2.1の発明によれば、短纖維材料（J）は、ウイスカー（L）及び／又はガラス短纖維（M）であることを特徴とする第13の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第2.2の発明によれば、ウイスカー（L）は、直径が0.1～3μm、長さが1～20μm、アスペクト比が5～100の範囲のものであることを特徴とする第2.1の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

さらに、本発明の第2.3の発明によれば、ウイスカー（L）は、炭化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、ホウ酸アルミニウム、窒化ケイ素又は $K_2O \cdot 6TiO_2$ からなることを特徴とする第2.1又は2.2の発明に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

一方、本発明の第2.4の発明によれば、複数の架橋性シリル基を有し、かつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有し、かつ酸基を有する酸基含有化合物（D）とを含有する混合物を調製する第1の工程と、それを製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合、又は縮合のみをさせることにより架橋構造を形成する第3の工程とを含むことを特徴とする第1～2.3の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

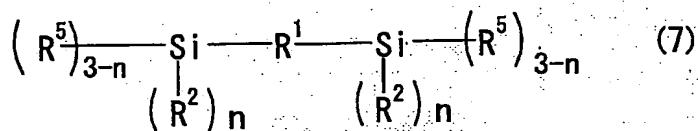
また、本発明の第25の発明によれば、複数の架橋性シリル基を有し、かつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物(C)と、架橋性シリル基を有し、かつメルカプト基を有するメルカプト基含有化合物(E)とを含有する混合物を調製する第1の工程と、それを製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する第3の工程と、更に得られた架橋体中のメルカプト基を酸化によりスルホン酸とする第4の工程とを含むことを特徴とする第1～23の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第26の発明によれば、複数の架橋性シリル基を有し、かつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物(C)と、架橋性シリル基を有し、かつポリスルフィド基を有するポリスルフィド基含有化合物(F)とを含有する混合物を調製する第1の工程と、それを製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する第3の工程と、更に得られた架橋体中のポリスルフィド基を酸化によりスルホン酸とする第4の工程とを含むことを特徴とする第1～23の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明の第27の発明によれば、複数の架橋性シリル基を有し、かつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物(C)と、架橋性シリル基を有し、かつハロゲン基を有するハロゲン基含有化合物(H)とを含有する混合物を調製する第1の工程と、それを製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シ

リル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する第3の工程と、更に得られた架橋体中のハロゲン基をスルホン酸基に置換する第4の工程とを含むことを特徴とする第1～23の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

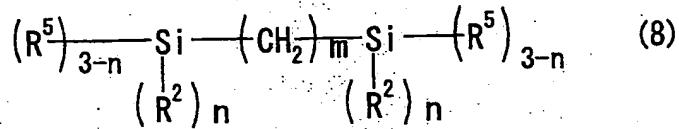
また、本発明の第28の発明によれば、有機無機複合架橋性化合物(C)は、次の式(7)で示される化合物であることを特徴とする第24～27の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基を表し、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、R⁵はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基のいずれかの基を表し、nは0、1又は2のいずれかである。)

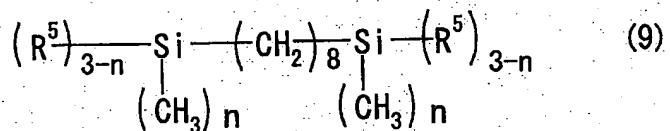
さらに、本発明の第29の発明によれば、式(7)中のR¹は、炭化水素基であることを特徴とする第28の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明の第30の発明によれば、有機無機複合架橋性化合物(C)は、次の式(8)で示される化合物であることを特徴とする第29の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



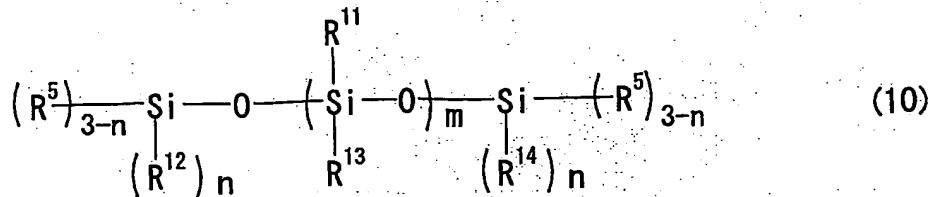
(式中、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^5 は CH_3 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 m は1～30の整数であり、 n は0、1又は2のいずれかである。)

また、本発明の第31の発明によれば、有機無機複合架橋性化合物(C)は、次の式(9)で示される化合物であることを特徴とする第30の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



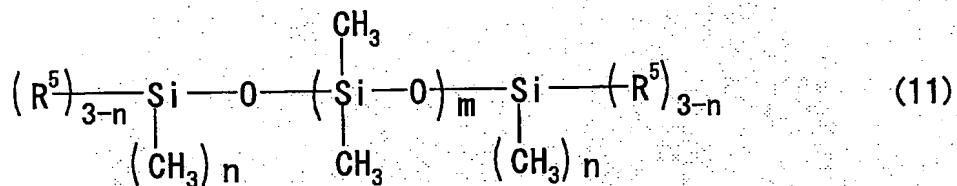
(式中、 R^5 は OCH_3 又は OC_2H_5 基を表し、 n は0、1又は2のいずれかである。)

さらに、本発明の第32の発明によれば、有機無機複合架橋性化合物(C)は、次の式(10)で示される化合物であることを特徴とする第28の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



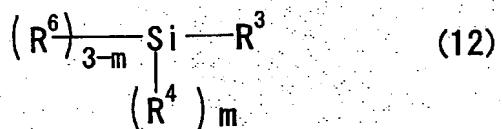
(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し同一であっても異なっていてもよく、 R^5 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を示し、 m は1～30の整数であり、 n は0、1又は2のいずれかである。)

さらにまた、本発明の第33の発明によれば、有機無機複合架橋性化合物(C)は、次の式(11)で示される化合物であることを特徴とする第32の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^5 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を示し、 m は1～30の整数であり、 n は0、1又は2のいずれかである。)

また、本発明の第34の発明によれば、酸基含有化合物(D)は、次の式(12)で示される化合物であることを特徴とする第24の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

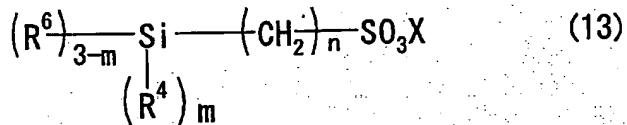


(式中、 R^3 は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいず

れかの基を表し、 m は0、1又は2のいずれかである。)

さらに、本発明の第35の発明によれば、酸基含有化合物(D)の酸基は、スルホン酸基であることを特徴とする第34の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明の第36の発明によれば、酸基含有化合物(D)は、次の式(13)で示される化合物であることを特徴とする第35の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

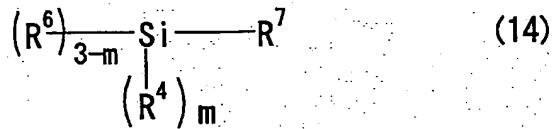


(式中、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は Cl 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、Xは水素、アルカリ金属、アルキル基又はアンモニウム基のいずれかを表し、 m は0、1又は2のいずれかであり、 n は1~20の整数である。)

また、本発明の第37の発明によれば、式(13)中のnは、3であることを特徴とする第36の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

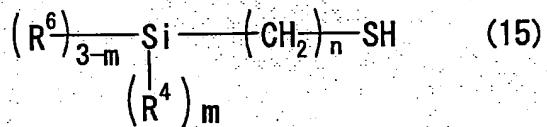
さらに、本発明の第38の発明によれば、有機無機複合架橋性化合物(C)と酸含有化合物(D)との混合比(重量基準)は、9:1~1:9の範囲内であることを特徴とする第24の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明の第39の発明によれば、メルカプト基含有化合物（E）は、次の式（14）で示される化合物であることを特徴とする第25の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



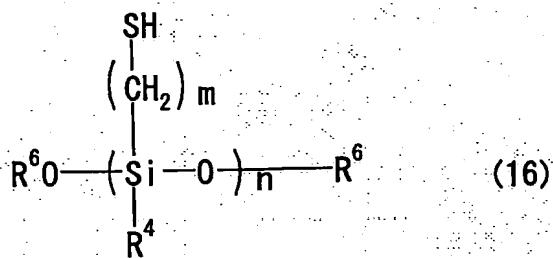
（式中、R⁷は少なくとも一つはメルカプト基を有する分子鎖基を表し、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、R⁶はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。）

また、本発明の第40の発明によれば、メルカプト基含有化合物（E）は、次の式（15）で示される化合物であることを特徴とする第39の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



（式中、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、R⁶はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかであり、nは1～20の整数である。）

さらにまた、本発明の第41の発明によれば、メルカプト基含有化合物（E）は、次の式（16）で示される化合物であることを特徴とする第25の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

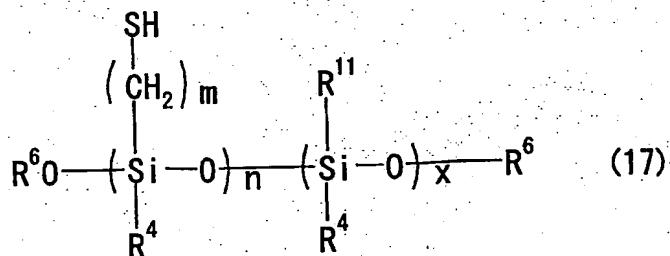


(式中、 R^6 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_6H_5 基のいずれかの基を示し、 R^4 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_6H_5 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 基又は $\text{O}-\text{Si}$ 結合のいずれかの基を示し、 m は1～20の整数、 n は3～500の整数である。)

また、本発明の第42の発明によれば、式(16)中の R^4 が OCH_3 基であり、 m が3であり、 n が3～100の整数であることを特徴とする第41の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第43の発明によれば、式(16)中の R^4 が CH_3 基であり、 m が3であり、 n が3～300の整数であることを特徴とする第41の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明の第44の発明によれば、メルカプト基含有化合物(E)は、次の式(17)で示される化合物であることを特徴とする第25の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

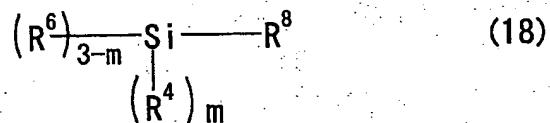


(式中、 R^6 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_6H_5 基のいずれかの基を示し、 R^4 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_6H_5 、OH、 OCH_3 、 OC_2H_5 又は OC_6H_5 のいずれかの基を示し、 R^{11} は炭素原子数6以下の置換基であり、 m は1～20の整数、 n は3～500の整数であり、 $n+x$ は500以下の整数である。なお、メルカプト基を含むユニットと R^{11} を含むユニットは、ブロック状に存在してもランダムに存在してもよい。)

また、本発明の第45の発明によれば、式(17)中の R^4 が OCH_3 基であり、 m が3であり、 $n+x$ が50以下の整数であることを特徴とする第44の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第46の発明によれば、有機無機複合架橋性化合物(C)とメルカプト基含有化合物(E)との混合比(重量基準)は、9:1～1:9の範囲内であることを特徴とする第25の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明の第47の発明によれば、ポリスルフィド基含有化合物(F)は、次の式(18)で示される化合物であることを特徴とする第26の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

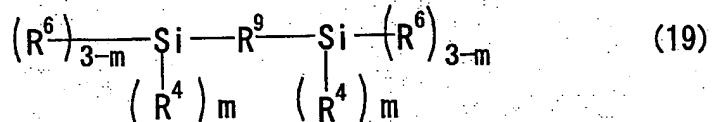


(式中、 R^8 は少なくとも一つはポリスルフィド基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 はC1、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、OH又は OCO

CH_3 基のいずれかの基を表し、 m は 0、1 又は 2 のいずれかである。

)

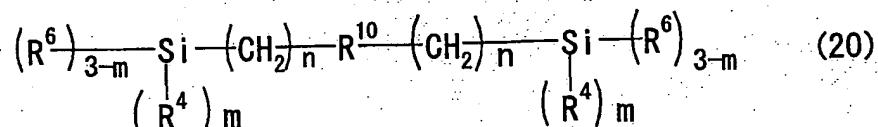
また、本発明の第 48 の発明によれば、ポリスルフィド基含有化合物 (F) は、次の式 (19) で示される化合物であることを特徴とする第 47 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^9 は少なくとも一つはポリスルフィド基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を表し、 m は 0、1 又は 2 のいずれかである。)

)

さらに、本発明の第 49 の発明によれば、ポリスルフィド基含有化合物 (F) は、次の式 (20) で示される化合物であることを特徴とする第 48 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^{10} はポリスルフィド基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を表し、 m は 0、1 又は 2 のいずれかを表し、 n は 1 ~ 6 の整数である。)

さらにまた、本発明の第50の発明によれば、式(20)中のnは、3であることを特徴とする第49の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第51の発明によれば、ポリスルフィド基は、テトラスルフィド基(—S—S—S—S—)であることを特徴とする第47～50の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

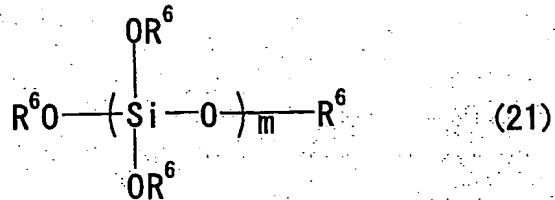
さらに、本発明の第52の発明によれば、ポリスルフィド基は、ジスルフィド基(—S—S—)であることを特徴とする第47～50の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明の第53の発明によれば、有機無機複合架橋性化合物(C)とポリスルフィド基含有化合物(F)との混合比(重量基準)は、95:5～10:90の範囲内であることを特徴とする第26の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第54の発明によれば、第1の工程において、さらに、加水分解性金属化合物からなる架橋促進剤(G)を添加することを特徴とする第24～27の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第55の発明によれば、架橋促進剤(G)は、次の式(21)で示される化合物であることを特徴とする第54の発明に記

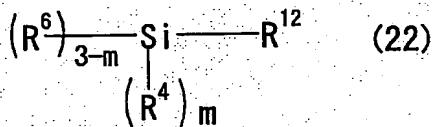
載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^6 は CH_3 又は C_2H_5 のいずれかの基を示し、 m は1~300の整数である。)

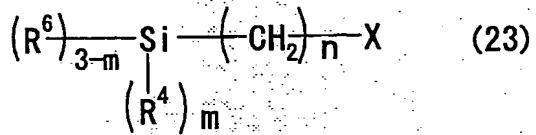
さらにまた、本発明の第56の発明によれば、架橋促進剤(G)は、 Ti 、 Zr 又は Al を含む加水分解性金属化合物であることを特徴とする第54の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第57の発明によれば、ハロゲン基含有化合物(H)は、次の式(22)で示される化合物であることを特徴とする第27の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^{12} は少なくとも一つはハロゲン基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は Cl 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を表し、 m は0、1又は2のいずれかである。)

さらに、本発明の第58の発明によれば、ハロゲン基含有化合物(H)は、次の式(23)で示される化合物であることを特徴とする第57の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 X は C_1 、 Br 又は I のいずれかを示し、 n は1～20の整数を示し、 m は0、1又は2のいずれかである。)

さらにまた、本発明の第59の発明によれば、有機無機複合架橋性化合物（C）とハロゲン基含有化合物（H）との混合比（重量基準）は、9：1～1：9の範囲内であることを特徴とする第27の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第60の発明によれば、さらに、後工程で100～300°Cの温度でエージングする工程を行うことを特徴とする第24～27の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第61の発明によれば、プロトン伝導性膜中に纖維材料（I）として短纖維材料（J）を複合するときは、第1の工程において混合物中に短纖維材料（J）を添加することを特徴とする第24～27の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明の第62の発明によれば、プロトン伝導性膜中に

繊維材料 (I) として長繊維材料 (K) を複合するときは、第 2 の工程においてシート状とした長繊維材料 (K) に対して第 1 工程で得られる混合物を含浸させることを特徴とする第 49～60 の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 63 の発明によれば、第 1～23 の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池が提供される。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の燃料電池の出力を電圧－電流曲線で示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的な内容について項目毎に詳細に説明する。

1. プロトン伝導性膜の構造

本発明のプロトン伝導性膜は、架橋構造を有する。一方、従来のフッ素樹脂系膜や、芳香族分子構造を主鎖に有する高分子材料からなるプロトン伝導性膜は、いずれも架橋構造を有していない。このため、従来の高分子材料からなるプロトン伝導性膜の場合、高温ではクリープ現象などにより、膜の構造が大きく変化し、その結果、高温を経験した膜を用いると、燃料電池の動作が不安定となる。

例えば、フッ素樹脂系膜の代表例である N a f i o n (登録商標) 膜 (DuPont 社製) は、乾燥時には強く柔軟な膜であるが、湿潤時には大きく膨潤し、強度の弱い膜となる。このように、乾燥時と湿潤時の膜の寸法が大きく異なることは、膜－電極接合体（以下、MEA と略称）

する場合がある)の製造が困難であるばかりではなく、燃料電池作動時にも作動状態変化による燃料電池内部の温湿度変化に応じて常に膜が伸び縮みするため、膜の破断やMEAの破壊が生じる可能性がある。さらに、膨潤時には膜が弱くなるため、前述の寸法変化だけではなく、燃料電池内で差圧が発生した場合などにも膜の破れなどが生じる危険性がある。

この湿潤状態で、例えば150℃程度の高温を長時間与え続けると、ゼリー状になって極端に弱くなり、膜自体が崩壊するため燃料電池膜として用いることはできなくなる。また、120℃程度の温度であっても、クリープ現象により膨潤状態へと变成し、弱い膜となる。一旦变成すると、燃料電池の作動条件変化により膜が乾燥した場合、硬く脆い膜となり、膜の破断や割れ、さらには膜-電極接合体の破壊が起こる可能性がある。これは芳香族分子構造を主鎖に有する膜においても同様に起こる。

しかしながら、架橋構造を導入することにより、これらの課題は解決することができる。即ち、架橋構造を十分な架橋密度で導入すると、湿潤状態であっても、乾燥状態であっても、大きな寸法変化が見られなくなり、それに応じて強度変化も生じなくなる。

このような架橋構造を形成するためには、例えば、エポキシ樹脂、架橋性アクリル樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂などを用いることもできるが、燃料電池膜のように強い酸性(プロトン存在)条件下で、高温高湿にさらされる場合には長時間の安定性を得ることができない。

一方、金属-酸素結合、例えば、ケイ素-酸素結合、アルミニウム-酸素結合、チタン-酸素結合、ジルコニウム-酸素結合などは、これらの強酸、高温高湿度環境下でも安定であり、燃料電池膜内部の架橋構造として好適に用いることができる。特に、ケイ素-酸素結合は容易に得ることができ、更に安価であるため、特に好適に用いることができる。

本発明のプロトン伝導性膜においては、架橋構造として、ケイ素-酸素結合を主として用いるが、コストや製造方法の容易さを犠牲にしない範囲で、前述したケイ素以外の金属-酸素結合、あるいはリン-酸素結合、硼素-酸素結合などを併用してもよい。他の金属を併用する場合、架橋構造におけるケイ素-酸素結合の割合は、一概には規定されないが、通常、ケイ素と他金属等の原子比率は、全金属原子を 100 mol % とした場合、50 mol % 以上である。

2. 有機無機複合構造体 (A)

本発明のプロトン伝導性膜においては、架橋基本構造体として、複数のケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ炭素原子を含む有機無機複合構造体 (A) が用いられる。

従来から、ケイ素-酸素結合を用いた燃料電池用プロトン伝導性膜が検討されているが、これらはいずれもテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどを原料とし、加水分解、縮合を行う方法 (Solid-gel 反応) を用いている。例えば、前述した南らの方法 (Solid State Ionics 74 (1994)、第 105 頁) では、高温まで耐久性のあるプロトン伝導性膜が得られる。

しかしながら、このような無機材料のみの Solid-gel 反応ではガラス状の硬く脆い膜が得られる。プロトン伝導性膜は、通常、 $100 \mu m$ 以下の厚さで作製される。ガラス状の脆い $100 \mu m$ 以下の厚さの膜

では、電極との接合体を製造する際、あるいは燃料電池に組み込む際、あるいは燃料電池を作動する時などに、容易に割れが生じ、燃料電池用の膜として使用することは難しいだけではなく、燃料電池に組み込むのに十分な大きさ（例えば10インチ平方）の破損のない膜を得ること自体が困難である。

このような脆さを克服するためには、柔軟性を有する構造との複合体が効果的である。燃料電池膜においても、無機物の耐熱性に注目し、更に有機物の柔軟性を付与するために、メチルトリエトキシシランなどのアルキル置換加水分解性シリル基を原料とした、モノアルキル置換、あるいはジアルキル置換ケイ素-酸素架橋を用いている例がある。

例えば、Poissonらは、ベンジルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、トリエトキシシランを縮合させる方法を提案している (Electrochimica Acta, 37 (1992), 第1615頁)。この方法によると、ある程度の柔軟性を付与することは可能であるとしているが、実質的な架橋密度は大きく低減するため、例えば、ベンジルトリエトキシシランをスルホン化した場合には水に溶ける材料となってしまうと報告されている。Poissonらは、これを防止するために、さらに架橋構造を追加しているが、その場合には脆い膜となり、当初の目的である柔軟な膜は得られていない。即ち、片末端のみがケイ素-酸素架橋であるアルキル置換、アリール置換ケイ素-酸素架橋では、柔軟な膜の形成が不可能である。

一方、本発明のプロトン伝導性膜においては、膜中に上述の有機無機複合構造体(A)を基本架橋構造体として用いる。このような化合物を有する場合には、架橋構造間の分子構造設計により柔軟性をはじめとする各膜物性の調整が可能である。燃料電池膜としての重要な物性の一つ

である燃料ガスバリア性についても、架橋密度や構造の制御により、制御可能となる。

以下、有機無機複合構造体（A）の具体的な構造について説明する。

最初に架橋部位を3以上有している構造の例を示すが、これらは、市販品や合成などで容易に得られるものの一例であって、本発明は、これに限定されるものではない。なお、ここで、架橋性シリル基とは、架橋基と共有結合で結合している酸化ケイ素基を表す。例えば、架橋部位を3有しているものとしては、1, 3, 5-トリス（架橋性シリルエチル）-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、トリス（p-架橋性シリルプロピルフェニル）アミン、トリス（3-架橋性シリルプロピル）イソシアヌレート等が挙げられ、これらは、原料となる加水分解性シリル化合物がG e l e s t 社から市販されている。

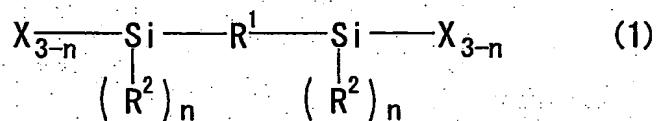
また、1, 2, 4-トリ（架橋性シリルエチル）シクロヘキサン、トリ（架橋性シリルプロピル）アミンなどは、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、トリアリルアミン等の市販試薬（例えばA l d r i c h）に対して、塩化白金酸を触媒として用い、トリアルコキシシラン、ジアルコキシアルキルシランあるいはモノアルコキシジアルキルシランとのヒドロシリル化反応により架橋性原料を得ることができる。

分子中に水酸基やアミノ基を3有している場合には、例えば3-トリエトキシシリルプロピルイソシアナート等との反応により、更に、分子中にイソシアナート等の反応基を有する場合には3-トリエトキシシリルプロピルアミン等との反応により対応する架橋性原料を得ることができる。

次に、架橋部位を4有しているものとしては、例えばテトラキス（架

橋性シリルプロピル) シラン、テトラキス(架橋性シリルエチル) シランは、相当する市販品のテトラアリルシラン (Gelest社)、テトラビニルシラン (Aldrich社) を前記と同様のヒドロシリル反応により、容易に原料を合成することができる。すなわち、合成によりこれら以外の架橋部位を3あるいは4有している構造体を合成することは十分可能であり、更に架橋部位を5以上有しているものも、いわゆるデンドリマー等を原料として用いることにより合成可能である。さらに、高分子側鎖に加水分解性シリル基を有するものを原料とする構造体も挙げられる。また、直鎖状シロキサン、環状シロキサンなどの側鎖に加水分解性シリル基を複数配したものなども用いることができる。

分子鎖に架橋部位を2有しているものは、例えば分子鎖の中間部に架橋性シリル基を有するものも挙げられるが、より入手が容易である下記の式(1)で示す構造体が好ましく用いられる。



(式中、Xは架橋に関する-O-結合またはOH基であり、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基を表し、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、nは0、1又は2のいずれかである。)

これらの構造体を形成する架橋性前駆体は、そのまま市販されているものもあり、さらに、不飽和結合がある場合には、対応するシリル化合物のヒドロシリル化反応により、また、水酸基やアミノ基等を有する場合にも同様に合成可能である。

なお、これに類似した系として、Popa 1.1らは、片末端をケイ素

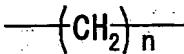
一酸素架橋とし、もう片末端はエポキシ、あるいはメタクリル基による架橋を用いたコーティング材を提案している (Electrochimica Acta, 43 (1998)、第1301頁)。しかしながら、このような架橋構造であると、燃料電池使用時の高温高湿度、強酸環境下では、エポキシ架橋の結果得られたエーテル結合や、メタクリル基架橋後も残留するエステル基は、加水分解を容易に受ける。燃料電池で用いるためには、本発明のように架橋基は、いずれも Si—O のような耐酸性、耐熱性の高い架橋である必要がある。Popalらは、この有機架橋と無機架橋の混合系を燃料電池膜としてではなくパタニング材料として考えており、目的が異なっているために機能も異なり、系は似ているが技術的には全く異なるものである。

ところで、式 (1) において、X は、架橋に関与する結合あるいは関与可能なシラノール基を示すが、これは、3、2 又は 1 のいずれかの数 (即ち、n が 0、1 又は 2) である。

R^1 は、炭素原子を有する柔軟化等、膜物性を制御する分子鎖であって、炭素原子がない場合には硬く脆い材料となり、一方、炭素数が 50 より多くなると架橋不十分であり、耐熱性が見込めなくなる。

ここで、 R^1 の好ましい態様として炭化水素化合物が挙げられる。 R^1 が何らかのヘテロ原子を有していてもよいが、その場合には、酸、あるいは熱による切断の可能性がある。これに対し、炭化水素化合物は、酸による攻撃を受けにくく、極めて安定である。炭化水素としては、アルキレン鎖、含芳香族鎖などが挙げられる。

これらの中でも、特に好ましいのは、分岐等を有さないポリメチレン鎖からなる直鎖状分子鎖である。この構造は、例えば次の式 (3) で示されるものである。



(3)

(式中、nは1～30の整数である)

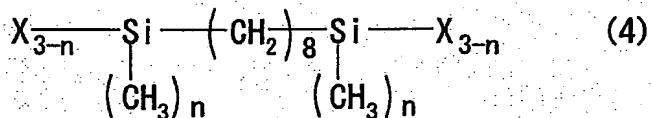
例えば、R¹に分岐がある場合には、その部分のメチル水素が、例えば、燃料電池作動時に生じる活性ラジカル等による引き抜きを受け、その結果、架橋間を結ぶ、結合が切断される可能性がある。また、芳香族化合物を有している場合には、主としてベンジル位が活性点となり、分解や反応などが生じ、膜としての安定性が劣る可能性がある。芳香環を有する炭化水素材料がR¹に含まれている場合は、ヘテロ原子を有する場合よりは安定性は高いが、長時間の使用時には分解の可能性は否定できない。

これに対し、R¹が直鎖状のポリメチレン鎖である化合物は、酸による攻撃、ラジカル等による攻撃に対して安定であり、耐熱性燃料電池膜として好ましく用いることができる材料である。更に、安定性だけではなく、直鎖状ポリメチレン鎖が屈曲可能な構造であるために、膜に適度な柔軟性を付与することが可能であり、緻密性などの調整も可能である。これらの調整は、主としてポリメチレン鎖の分子長により達成される。

このようなポリメチレン鎖の両末端にSi—O架橋を導入するための原料としては、種々のビス(加水分解性シリル)ポリメチレンが知られており、例えば、ポリメチレンがエチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレンのものは、Gelest社より市販されている。これ以外のものも、両末端が不飽和結合となっている例えば1,3-ブタジエンや1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,1-5-ヘキサデカジエン、1,21-ドコサジエンなどにヒドロシリル化

反応を行うことにより、 R^1 がテトラメチレン、デカメチレン、テトラデカメチレン、ヘキサデカメチレン、ドコサメチレンに対応する原料が容易に合成でき、炭素数が30までのポリメチレン鎖であればいずれも合成可能である。

ポリメチレンの分子長として1～30は、耐熱性、柔軟性、燃料ガスバリア性いずれも満足できる性能を示し、架橋基の数により一概にいえないが、メチレン分子鎖長の長いものはより可撓性が良好な膜を形成し、メチレン分子鎖長の短いものはより強靭な膜を形成する。この中でも原料が容易に入手できるメチレンが8連鎖した式(4)に示される構造体が好ましく用いられる。



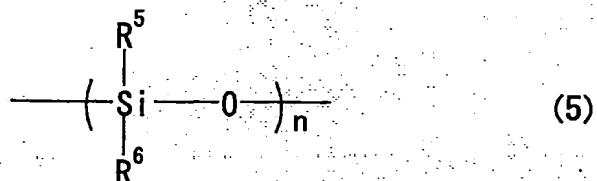
(式中、Xは架橋に関与する—O—結合またはOH基であり、nは0、1又は2である。)

これらのポリメチレン両末端にSi—O架橋構造を有する構造体は、燃料電池用プロトン伝導性膜の基本架橋構造体として極めて安定かつ有用である。

式(1)中の R^1 として、ポリメチレンと同様に、耐熱性、耐酸性が良好であり、柔軟化が可能な材料として、シロキサン化合物が挙げられる。シロキサン化合物とは、主鎖にSi—O結合を有し、側鎖にアルキル基などの有機基を有するものである。

シロキサン化合物は、分岐構造、環状構造等を有していてもよいが、特に柔軟性が高い直鎖状シロキサンが好ましい。このような直鎖状シロ

キサン化合物とは、次の式(5)で示される構造を有するものである。



(式中、 R^5 、 R^6 は、メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基であり、同一であっても異なっていてもよい。また、 n は1～20の整数である。)

ここで、 R^5 、 R^6 は、通常メチル基のジメチルシロキサン構造が一般的であるが、溶解性を高めるためにエチル基やプロピル基、あるいはフェニル基を配したものなども、好適に用いることができる。これらは、例えば対応するシロキサン末端にアルコキシリル基、シラノール基、ハロゲン化シリル基、あるいはシラノレート基を配したもののがGelest社などから市販されており、これらを原料として用いることができる。

また、末端シラノールのシロキサンに対して、例えばテトラエトキシシランやテトラアセトキシシラン、あるいはTi、Zr、Al等の加水分解性金属化合物などを反応させ、あらかじめ架橋反応をしやすいようにしておいてもよい。

これらの直鎖状シロキサン末端にSi-O架橋構造を有する構造体も、燃料電池用プロトン伝導性膜の基本架橋構造体として極めて安定であり好ましく用いることができる。

なお、有機無機複合構造物(A)は複数の種類を混合してもよい。例えば、炭化水素を有する有機無機複合構造物と、シロキサンを有する有機無機複合構造物を混合して用いることにより、架橋密度等の調整が可能であり、その結果、膜の柔軟性、ガスバリア性などを調整するこが可

能となる。また、有機鎖長、架橋基の数、置換基の種類などの異なった有機無機複合構造物を混合することでも物性の調整が可能なる。

3. 酸基含有構造体 (B)

一般に、燃料電池用プロトン伝導性膜においては、プロトンを効率的に伝導することが必要である。膜におけるプロトン伝導の効率は、その伝導メカニズムにより多少異なるが、基本的には膜中のプロトン濃度、伝達媒体（例えは水）の量、及び移動のしやすさに依存する。即ち、膜中にはプロトンが高濃度で存在することが望ましいといえる。膜中にプロトンを高濃度で存在させるためには、膜中にできるだけ多量の酸基を配置させる必要がある。

この酸基は、燃料電池に供給される水、あるいは燃料電池作動時に生じる水等により、膜中から抽出され、散逸してしまうと、膜中のプロトン濃度が減少し、その結果、プロトン伝導性が低下する。そのため、酸は、イオン相互作用等で膜中に保持するのではなく、長期でも安定的に膜中に存在させるため、共有結合でもって酸を固定するなどの対策を講じておくことが望ましい。例えば、Nafion（登録商標）では、スルホン酸が共有結合により固定化されており、膜のクリープ現象等による劣化現象があるにもかかわらず、スルホン酸基自体は長期においても安定的に存在することが知られている。

本発明のプロトン伝導性膜においては、酸基を有する化合物をケイ素-酸素架橋に共有結合にて結合させる。即ち、前記の膜の基本構造体である有機無機複合構造体 (A) に対し、共有結合で強く酸を結合することにより、長期にわたって安定的なプロトン伝導性を確保することができる。特に、本発明においては、耐熱性、柔軟性を付与できる有機無

機複合構造体 (A) と組み合わせることが特徴であり、耐熱性を有し、可撓性などの膜物性も良好であり、しかも安定的に酸が膜中に存在できる。

この酸基含有構造体 (B) は、酸基を有しあつ Si—O 結合により膜の架橋構造と結合していれば、特に構造的な制約はないが、例えば、次の式 (2) で示される構造であることが好ましい。



(式中、X は架橋に関与する—O—結合または OH 基であり、R³ は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基を表し、R⁴ はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、m は 0、1 又は 2 のいずれかである。)

その際、R³ は少なくとも 1 以上の酸基を有しており、共有結合により架橋基と結合している。酸基としては、スルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸、リン酸、硼酸など、種々の酸を用いることができるが、特に pK_a が低く、膜中プロトン濃度を十分に確保可能で熱的にも安定なスルホン酸が好ましく用いられる。

酸基がスルホン酸の場合、R³ としては次の式 (6) で示される構造であることが好ましい。



(式中、n は 1 ~ 20 の整数である)

ここで、スルホン酸と架橋構造間の構造体は、特に限定されないが、

本発明の目的から、耐熱性、耐酸性、耐酸化性等に優れている必要がある。これらを満足する構造の一つとして、式(6)で示されるポリメチレン鎖があり、この式(6)の構造では、ポリメチレン鎖は分岐しておらず、また、スルホン酸基はポリメチレン鎖の末端に存在する。もし、ポリメチレン鎖が分岐していると、分岐部のメチン構造体が酸化やラジカル反応を受けやすく、その結果、スルホン酸の膜からの散逸を招いてしまう。また、スルホン酸がポリメチレン鎖の末端ではなく、途中に存在する場合にも、スルホン酸結合部がメチン構造となるため、同様に酸化などによるスルホン酸の脱離、散逸を招く。

さらに、スルホン酸と架橋構造を結合する構造には、芳香族環を含まないことが好ましい。芳香族環は、スルホン化することが容易であり、例えば Poinsignon らは、前述した文献 (Electrochimica Acta, 37 (1992), 第 1615 頁) 中で、あらかじめベンジルトリアルコキシシランの架橋体を形成し、その後にスルホン化することによりベンゼン環に直接スルホン酸が導入された構造体を作製している。しかしながら、このような芳香族化合物への直接スルホン化は、合成も容易であるが、逆に脱離するのも容易であるという欠点を持つ。即ち、本発明の目的とする高温高湿度下での燃料電池運転を行った場合、容易に脱スルホン反応が起り、伝導性が低下してしまう。また、直接スルホン化ではなく、例えば 1,3-プロパンスルトンのような化合物の付加により、芳香族環から数個のメチレン鎖を介してスルホン基を作製する方法も知られている (緒方ら、Polymer Preprint, Japan, 46 (1997) 第 1867 頁)。しかしながら、この場合には、芳香環に隣接したメチレンがいわゆるベンジル位と呼ばれる活性な部位となり、ベンジル位を基点とした分解な

どによる酸の脱離が起こり、その結果、プロトン伝導度が大きく低下する可能性が高く、本発明における酸結合構造としては好ましくない。

以上のことから、本発明において酸基含有構造体（B）の最適な構造は、式（6）で示される構造を有するものとなる。ここで、nが0、即ち、ケイ素原子に直接スルホン基が結合したものは、加水分解されやすいため好ましくない。また、nが20以上のものは、膜の架橋密度を低下させるため好ましくない。このため、nが1～20のもの、より好ましくは、nが1～12のものを用いることができる。

このうち、nが3の構造体の原料の一つである3-トリヒロドキシリルプロピルスルホン酸は、Gelest社より市販されており、また、臭化アリルを原料とした合成法も確立されており、入手が容易であるため、特に好ましく用いることができる。

4. 有機無機複合構造体（A）と酸含有構造体（B）との比率

有機無機複合構造体（A）と酸含有構造体（B）との比率は、膜が耐熱性、柔軟性、プロトン伝導性を満足する範囲であれば特に限定されない。一般的に、有機無機複合構造体（A）が少なすぎると、柔軟性、耐熱性を達成できないばかりか、自立する膜として得られない場合がある。一方、酸含有構造体（B）が少なすぎると、プロトン伝導性が極めて低くなってしまう。

（A）と（B）との比率は、それぞれの構造や製造方法によっても異なるが、通常、1：9～9：1の範囲である。

5. 繊維材料（I）

本発明のプロトン伝導製膜は、ケイ素-酸素による3次元架橋構造体

を有しており、耐熱性のみならず湿度変化による膨潤・収縮が少なく、さらに強靱である。しかしながら、薄膜化した場合に、もろさを生じる可能性があるため、補強材を用いてもよい。補強剤としては、プロトン伝導を遮断せずに、かつ膜の補強効果を発現できるものであれば特に制限はなく、繊維状、フィブリル状、多孔質膜などが用いられる。この代表例としては、繊維材料（I）が挙げられる。

繊維材料（I）としては、燃料電池内部の高い温度および高い酸濃度に対する耐久性を有する必要がある。この厳しい環境に耐えうる材料として、ポリテトラフルオロエチレンに代表されるフッ素樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、高分子量ポリオレフィン、およびガラスなどの無機材料等を好適に用いることができる。

このうち、フッ素樹脂は、化学的にきわめて安定であり、本発明のプロトン伝導性膜の補強材料として好適に用いることができる。フッ素樹脂からなる繊維材料としては、例えば、巴川製紙所（株）製P-50などが挙げられ、さらに、アドバンテック（株）社製H020A142C、日本ミリポア（株）社製メンブレンフィルタJGなどの多孔質膜を用いることができる。これらフッ素材料は、プロトン伝導性材料との密着性が確保できない場合もあるため、必要に応じて、シランカップリング剤等による湿式表面処理、コロナ処理、プラズマ処理などの乾式表面処理を行ってもよい。

また、ガラス繊維材料は、有機無機複合構造体（A）や酸含有構造体（B）との密着性が良好である。ガラス繊維表面にシラノール基が残留していた場合、このシラノール基と構造体（A）、（B）は反応することができるあり、この場合には、ガラス繊維と構造体（A）、（B）とはきわめて強固な接着性を示し、本発明において好ましく用いることができる。

ガラスとしては、燃料電池内部の高い酸濃度に耐えるために、通常のEガラスよりも高い耐久性をもつ耐アルカリガラスおよび耐酸性ガラスを用いることが好ましい。

ガラスとは、一般に、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 等を主成分とした無機材料で、通常、軟化温度をさげるために Na_2O 、 K_2O などのアルカリ成分が配合される。

耐アルカリガラスは、アルカリの移動をとめるために、 Ca_2O 成分が入ることもあり、さらには $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ (TiO_2) - SiO_2 系に代表される化学式をもつガラスのことを指す。この化学式中で、 ZrO_2 の比率が多いほど耐アルカリ性が高まるといわれている。

一方、耐酸性ガラスとしては、上記した Na_2O 、 K_2O などのアルカリ成分の比率が小さいものが好ましい。例えば主に、 SiO_2 で構成される石英ガラスや、 SiO_2 、 B_2O_3 等を主成分とするほう珪酸ガラスが好適に使用される。

繊維材料 (I) は、その形態によって短繊維材料 (J) と長繊維材料 (K) に分けることができ、以下にそれぞれ詳細に述べる。

本発明において、繊維材料 (I) としては、短繊維材料 (J) のみを用いてもよく、長繊維材料 (K) のみを用いてもよく、さらに両者を併用してもよい。

繊維材料 (I) がガラスや無機材料からなる場合には、高熱をかけたり酸化処理を行うことにより、表面を活性化することができ、このように処理することは有機無機複合構造体 (A) や酸含有構造体 (B) との密着性が良好となり、本発明で好ましく用いることができる。

またさらに、表面をシランカップリング剤処理をしてもよい。ここで、シランカップリング剤としては、市販のシランカップリング剤を用いてもよく、有機無機複合構造体 (A) 、酸含有構造体 (B) との密着性

を勘案して選ぶことができる。

特に、シランカップリング剤が酸基を含んでおり、繊維材料（I）の表面にプロトン伝導性を付与できるものが好ましく用いることができる。このようなシランカップリング剤としては、例えば、3-トリヒドロキシシリルプロパンスルホン酸がある。また、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどの硫黄化合物含有材料によりシランカップリング処理を行い、これを酸化する方法、あるいは3-ブロモプロピルトリエトキシシランなどのハロゲン化シランカップリング剤により処理した後、ハロゲン基を亜硫酸で置換する方法などをとることもできる。さらに、シランカップリング剤処理としては、例えば、アルコキシシランやハロゲン化シランを加水分解し、繊維材料（I）と共に存させた後、乾燥および／または焼き付けを行う方法などの一般的な方法があげられる。

5. 1 短繊維材料（J）

短繊維材料（J）は、長さが1～1000μm、中でも5～100μmの範囲にあるものが好ましい。

短繊維材料（J）としては、ガラス短繊維（M）やウイスカー（L）が好ましい。ガラス短繊維（M）は、ガラス繊維を粉碎するなどして得られる。

ウイスカー（L）は、結晶構造をもつ微細な繊維であって、クラック防止などのため補強のために用いられる。ウイスカー（L）の寸法については、直径0.1～3μm、長さ1～20μm、アスペクト比5～100、特に10～50の範囲で選ぶのが好ましい。ウイスカーが微細すぎると凝集が激しく、取扱い性に劣り、また粗大すぎても補強効果が劣る。ウイスカー（L）の材質としては、炭化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、ホウ酸アルミニウム、窒化ケイ素、 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 、などが

挙げられる。また、ケイ素酸素結合を形成する硬化性材料との接着性を向上させるには、表面にOH基等のシランカップリング反応が可能な官能基が存在するのが好ましいが、ウィスカー(L)についても表面を酸化処理することで表面を活性化することができる。

ウィスカー(L)の配合量は、多すぎると分散不良となり、気体透過の原因となるし、また少なすぎても添加効果が十分には得られず、入れすぎると伝導度が低下するので、有機無機複合構造体(A)と酸含有構造体(B)の合計重量100重量部に対して1~75重量部の範囲で選ぶのが好ましい。

短纖維材料(J)をプロトン伝導性膜中に導入する方法としてもっとも容易な方法は、有機無機複合構造体(A)と酸含有構造体(B)の原料溶液を調整する際、混合して用いる方法である。この際、凝集などが起こらないように強く攪拌するため、ホモジナイザーやボールミルを用いることが好ましい。また、得られた混合物が沈降しないようにするために、調整後すぐに用いるか、容易に沈降しないように混合物にある程度の粘度を持たせる方法などを用いることが好ましい。

5.2 長纖維材料(K)

長纖維材料(K)は、長さが10mm以上、好ましくは連続纖維であるものが強化効率の点から好ましい。

また、長纖維材料としては、ポリテトラフルオロエチレンに代表されるフッ素樹脂やガラス纖維、中でもガラス纖維が前記架橋構造体(A)との接着性に優れるので好ましい。

ガラス纖維は、特に長さが10mm以上、好ましくは連続纖維であるものが強化効率の点から好ましい。ガラス纖維径は、3~20μm、より好ましくは、9~13μmの範囲で選ぶのが好ましい。この径が3μ

m未満のものは、製造中に空気中に舞い上がるが多く、且つ、一般に人間の血管中に容易に入りこみ、健康を害する可能性が高いと言われており、また、 $20\ \mu m$ を超えるものは皮膚への刺激が極端に大きいことのほかに、後述する抄造工程でうまく分散ができず不均一な分布をつくりやすい。

ガラス纖維は、短纖維ならば一般に上記した構造体（A）、（B）の原材料とともに配合して攪拌することで、均一に分散できるが、長纖維としては、あらかじめ薄膜状に分散した形態にしておかなければ、本発明のプロトン伝導性膜のなかに均一に配置することはできない。以下、ガラス纖維の形態を説明する。

本発明のプロトン伝導性膜の厚みは、通常 $10\sim300\ \mu m$ 、好ましくは $30\sim100\ \mu m$ である。

この厚みが $10\ \mu m$ 未満では耐久性が低下し、ピンホール等の欠陥が生じやすいし、また、 $300\ \mu m$ を超えて膜の伝導抵抗が大きくなり燃料電池電解質膜として不適である。

上記したプロトン伝導性膜の厚みの制約を考慮した上で、ガラス纖維の供給形態を選定すると、織布状形態、不織布状形態、そして抄造によるガラス纖維紙としての形態の3種類が挙げられる。この中で、ガラス纖維を連続纖維として用いる場合には、織布状形態、不織布状形態の2種類が可能であるが、薄膜の状態で十分な強度を発現するためには連続纖維を用いることができる織布形態が好ましい。

織布としては、平織物、あや織物、トルコ朱子織物、模写織物、からみ織物等の織り方があるが、本発明では特に伸びの防止のために平織が好ましい。また、平織物についてプロトン伝導性膜の伝導性の阻害が少なくなるためには、過度に密な織物を使用することは好ましくない。これは、密な織り方をするとイオン伝導する経路を閉塞する可能性がある。

ためである。そこで、一本おきに糸を抜いたようなかなり粗な織り方が好ましい。本発明では、このような織り方を目抜平織と称する。

上記平織物の構造を規定するために単糸の番手、織密度（ピッチ）等があるが、本発明のプロトン伝導性膜においては、以下の範囲のものが好適である。

単糸とは、ガラス纖維を50～1000本程度集束して撚りをかけたものであり、単糸の番手をTexという。Texの単位はg/1000mであり、1000m当りの質量である。好適な番手は3～50Texである。細いほど好ましいが、細すぎると工程上で切れやすくなるし、また、50Texを超えてもプロトン伝導性膜に適した薄膜上の基材を作製しにくくなる。

織密度は、打ち込み密度またはピッチともいわれるが、25mm幅当たりの単糸の数のことをいう。織密度が粗いと補強効果が失われ、逆に密なものを作製するのは上記した単糸の細さにより限界がある。好適な織密度は40～200本/25mm幅の範囲で選ばれる。

平織物の厚みは、上記した仕様によってほぼ決定され、上記仕様での厚みは20～100μmとなる。

目付量（m²あたりの質量）は、上記厚みに関係するが、通常10～50g/m²、好ましくは15～25g/m²の範囲で選ばれる。理由は上記と同一である。

このような長纖維材料（K）は、例えば、短纖維材料（J）のように、あらかじめ有機無機複合構造体（A）、酸含有構造体（B）の原料に混合しても均一な複合構造ができないため、あらかじめ特定の形状（シート状）として用いることが好ましい。

長纖維材料（K）を複合するためには、このようにシート状とした長纖維材料（K）に対して、有機無機複合構造体（A）、酸含有構造体（

B) の原料混合物を含浸させる方法が好ましい。含浸させるための方法としては、液状の原料混合物をシートにプレス含浸させる方法、ロールにより含浸させる方法など、公知かつ簡便な任意の方法を用いてよい。

以上、ガラス纖維の場合について詳細に述べたが、フッ素樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、高分子量ポリオレフィン樹脂など、他の材料からなる纖維材料についても同様の方法を適用することができる。

6. 他の添加物

本発明のプロトン伝導性膜は、膜中に、(a) 複数のケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ炭素原子を含む有機無機複合構造体 (A) と、(b) ケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ酸基を有する酸含有構造体 (B) との両者を含むという要件を満たしていれば性能を発揮することができるが、これに加えて、性能を低下させない範囲で、その他の添加物を有していてもよい。

こうした添加物としては、例えば、次の i) ~ iv) に示すようなものが挙げられる。

- i) 膜に親水性を付与するための親水性高分子、
- ii) 膜に保水性を付与するためのシリカ微粒子など金属酸化物微粒子、
- iii) 膜の支持体として用いるフィブリル構造、纖維構造等を有するガラス等からなる補強材（なお、この補強材については前述したとおりである。）、
- iv) 伝導度を高めるための補助的な酸、あるいは塩、エステル、アミド構造体など、

また、電極構造等に依存して必要性が異なるが、膜中に白金等の触媒を分散させることも可能である。

これらの添加量は、膜としての性能を低下させない限り制限はなく、

また、膜材料の構造によっても、性能を低下させない添加量は大きく異なるため一概にいえないが、膜全重量のうち、添加剤の重量合計が 50 重量%以下であることが好ましい。

7. プロトン伝導性膜の製造方法

本発明のプロトン伝導性膜は、種々の方法により作製することができ、その製法は、特に制限されないが、主要な製法を挙げると、例えば、以下に示す 4 つの製法（以下、これらを順次、第 1 ～ 第 4 の製法という）がある。

1) 第 1 の製法

第 1 の工程：複数の架橋性シリル基を有しつつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しつつ酸基を有する酸基含有化合物（D）とを含有する混合物を調製する。

第 2 の工程：得られた混合物を製膜する。

第 3 の工程：製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合、又は縮合のみをさせることにより架橋構造を形成する。

2) 第 2 の製法

第 1 の工程：複数の架橋性シリル基を有しつつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しつつメルカプト基を有するメルカプト基含有化合物（E）とを含有する混合物を調製する。

第 2 の工程：得られた混合物を製膜する。

第 3 の工程：製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する。

第 4 の工程：得られた架橋体中のメルカプト基を酸化によりスルホン

酸とする。

3) 第3の製法

第1の工程：複数の架橋性シリル基を有しつつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しつつポリスルフィド基を有するポリスルフィド基含有化合物（F）とを含有する混合物を調製する。

第2の工程：得られた混合物を製膜する。

第3の工程：製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する。

第4の工程：得られた架橋体中のポリスルフィド基を酸化によりスルホン酸とする。

4) 第4の製法

第1の工程：複数の架橋性シリル基を有しつつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しつつハロゲン基を有するハロゲン基含有化合物（H）とを含有する混合物を調製する。

第2の工程：得られた混合物を製膜する。

第3の工程：製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する。

第4の工程：得られた架橋体中のハロゲン基をスルホン酸基に置換する。

7. 1 第1の製法

この製法は、前述したように、複数の架橋性シリル基を有しつつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しつつ酸基を有する酸基含有化合物（D）とを含有

する混合物を調製する第1の工程と、それを製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合、又は縮合のみをさせることにより架橋構造を形成する第3の工程とを含むものである。

上記の製法を詳記するため、各工程の順に沿って原料、処理条件等についてさらに説明する

本発明の第1の製法においては、まず第1の工程で、有機無機複合架橋性化合物（C）と酸基含有化合物（D）とを含有する混合物が調製される。

本発明のプロトン伝導性膜は、膜中に、（a）複数のケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ炭素原子を含む有機無機複合構造体（A）と、（b）ケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ酸基を有する酸含有構造体（B）の両者を含むという要件を満たしている必要があり、このような架橋構造を形成するためには、有機無機複合構造体（A）と酸含有構造体（B）に相当する原料が用いられる。

ここで、架橋構造を形成するための架橋前駆体としては、加水分解性シリル基が挙げられる。この架橋前駆体である加水分解性シリル基は、加水分解とそれに続く脱水縮合反応により、Si-Oからなる架橋体を形成する。これは一般にsol-gel法と呼ばれる方法である。

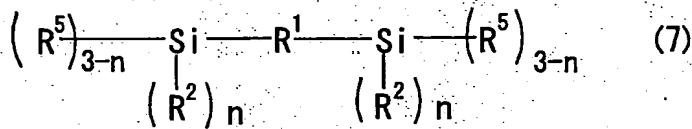
加水分解性シリル基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ等のアルコキシ基が直接ケイ素原子に結合したアルコキシリル基、あるいは塩素などのハロゲンがケイ素原子に結合したハロゲン化シリル基、さらに、アセトキシ基などのカルボキシル化シリル基等が挙げられる。さらに、あらかじめ加水分解されたシラノール基、シラノレート基も用いることができ、この場合には加水分解は不要であり、縮合反応のみを行えばよい。

本発明においては、有機無機複合構造体（A）を形成させるために、複数の架橋性シリル基とこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）を用いることが重要である。

架橋部位を3以上有している架橋性化合物の例としては、1, 3, 5-トリス（トリクロロシリルエチル）-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、トリス（p-トリクロロシリルプロピルフェニル）アミン、トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート等が挙げられ、これらはG e 1 e s t社などから市販されており、そのまま架橋性化合物として用いることができる。さらに、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、トリアリルアミン（いずれもA l d r i c h）等に対して、塩化白金酸を触媒として用い、トリアルコキシシラン、ジアルコキシアルキルシランあるいはモノアルコキシジアルキルシランとのヒドロシリル化反応により相当する原料を得ることができる。分子中に水酸基やアミノ基を有している場合には、例えば3-トリエトキシシリルプロピルイソシアナート等との反応により、更に、分子中にイソシアナート等の反応基を有する場合には3-トリエトキシシリルプロピルアミン等との反応により対応する原料を得ることができる。

架橋部位を4有している架橋性化合物は、テトラアリルシラン（G e 1 e s t社）、テトラビニルシラン（A l d r i c h社）のヒドロシリル反応により、容易に合成することができる。すなわち、合成により種々の3以上の架橋部位を有する原料を合成することは十分可能であり、同様に、直鎖状シロキサン、環状シロキサンなどの側鎖に加水分解性シリル基を複数配したものなども合成あるいは入手可能である。

分子鎖に架橋部位を 2 有している架橋性化合物としては、例えば、次の式 (7) で示される前駆体が好ましく用いられる。

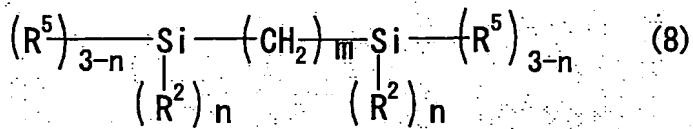


(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 50 の炭素原子含有分子鎖基を表し、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^5 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOC_2H_5 基のいずれかの基を表し、 n は 0、1 又は 2 のいずれかである。)

これらの構造体を形成する前駆体は、そのまま市販されているものもあり、さらに、相当する不飽和結合がある化合物が入手可能な場合には、加水分解性シリル化合物のヒドロシリル化反応により合成可能である。

ここで、 R^1 が炭化水素である場合には、多くの化合物が市販あるいは容易に合成可能である。一例を挙げれば、芳香環を有する場合には、例えばジビニルベンゼンや 1, 4' ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレンなどのヒドロシリル化により、容易に対応する架橋性化合物が得られ、さらに、ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンは、Gelest 社より市販されている。

これらの化合物の内、架橋性化合物 (C) が次の式 (8) で示される構造である場合には、対応するジエン化合物のヒドロシリル化反応により得ることができる。



(式中、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^5 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 m は1～30の整数であり、 n は0、1又は2のいずれかである。)

これらの架橋性化合物は、例えば、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)ノナンがGolds社より市販されている。このうち、メチレン鎖が8であるビス(トリエトキシシリル)オクタンが入手容易であり、好ましく用いることができる。また、原料となる1,7-デカジエンが入手容易であることから、ビス(トリアルコキシシリル)オクタン、ビス(ジアルコキシアルキルシリル)オクタン、ビス(アルコキシジアルキルシリル)オクタンも好ましく用いることができる。

これ以外の鎖長のものも、両末端が不飽和結合となっている例えば、1,3-ブタジエンや1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,15-ヘキサデカジエン、1,21-ドコサジエンなどにヒドロシリル化反応を行うことにより、対応する架橋性化合物が容易に合成でき、さらに鎖長の長い場合にも合成は可能である。

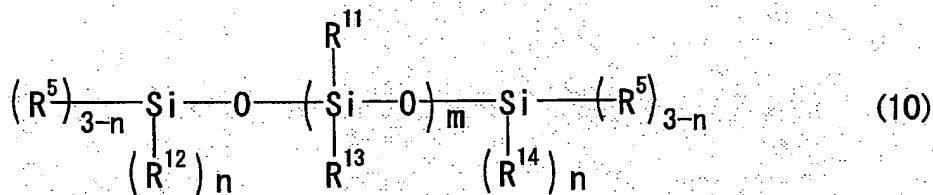
また、不飽和結合のヒドロシリル化の際、ヒドロシリル化合物として、例えばトリエトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、エトキシジメチルシランをそれぞれ用いると、架橋基の官能基数を自由に選択するこ

とが可能であり、その結果架橋密度などをきめ細かく設計することが可能である。

また、有機無機複合構造体（A）の原料となる有機無機複合架橋性化合物（C）の主骨格として、前述した炭化水素系化合物以外に、シロキサン系化合物を用いてもよい。

シロキサン系化合物は、酸、熱に安定で酸化耐性も良好であるから、プロトン伝導性膜の材料として好適に用いることができる。

このようなシロキサン系化合物としては、次の式（10）で示される化合物が挙げられる。



（式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し同一であっても異なっていてもよく、 R^5 は CH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を示し、 m は1～30の整数であり、 n は0、1又は2のいずれかである。）

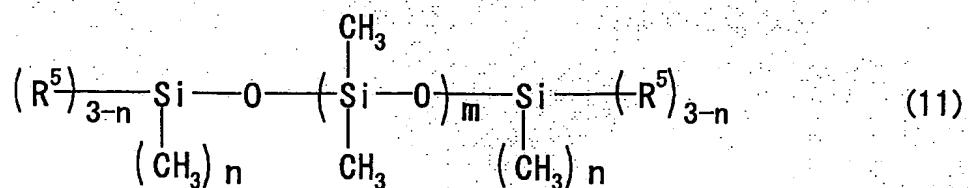
これらに相当するシロキサン系化合物としては、以下の化合物が挙げられるが、本発明で用いられるシロキサン系有機無機複合架橋性化合物（C）は、これらに限定されるものではない。

例えば、G e l e s t 社等から入手可能な両末端シラノールポリジメチルシロキサン、両末端シラノールポリジフェニルシロキサン、両末端シラノールポリジメチルシロキサン-ポリジフェニルシロキサン共重合体、両末端クロルポリジメチルシロキサン、ジアセトキシメチル末端ポ

リジメチルシロキサン、メトキシ末端ポリジメチルシロキサン、ジメトキシメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン、トリメトキシシリル末端ポリジメチルシロキサン、メトキシメチルシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体等が挙げられる。

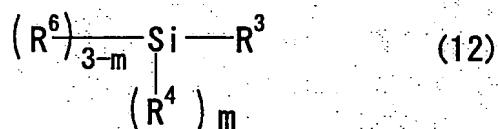
また、末端ビニルポリジメチルシロキサン、ビニル末端ジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体、ビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン、ポリビニルメチルシロキサン、ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体、ビニルメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合体、ビニルメチルシロキサン-トリフルオロプロピルメチルシロキサン共重合体、ポリビニルメトキシシロキサンなどのビニル基に対し、トリメトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、メトキシジメチルシランなどをヒドロシリル化反応により付加した化合物なども好適に用いることができる。

この中でも、特に入手が容易なポリジメチルシロキサン系化合物は、好適に用いることができる。ここで、ポリジメチルシロキサン系の有機無機複合架橋性化合物 (C) は、次の式 (1-1) で示される化合物を指す。



(式中、 R^5 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を示し、 m は 1 ～ 30 の整数であり、 n は 0、1 又は 2 のいずれかである。)

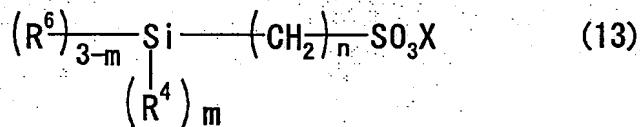
一方、本発明の第1の製法においては、酸基含有架橋構造体（B）を形成させるために、架橋性シリル基と酸基とを有する酸基含有化合物（D）を用いることが重要である。酸基含有化合物（D）は、結合可能なシリル基を含有し、かつ、酸基を含有していれば特に限定されないが、例えば、次の式（12）で示される化合物が挙げられる。



（式中、 R^3 は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 m は0、1又は2のいずれかである。）

ここで、 R^3 が有する酸基としては、スルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸、リン酸、硼酸など、種々の酸を用いることができるが、特に pK_a が低く膜中プロトン濃度を十分に確保可能であり、熱的にも安定なスルホン酸が好ましく用いられる。

酸基含有構造体（B）の構造が式（6）で示される構造である場合には、対応する前駆体原料の酸基含有化合物（D）は、次の式（13）の構造となる。



（式中、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、Xは水素、アルカリ金属、アルキル基又はアンモニウム基のいずれかを表し、 m は0、1又は2のいずれか

であり、nは1～20の整数である。)

このうち、nが3の構造体の原料となるトリヒロドキシシリルプロピルスルホン酸が、Gelest社より市販されており、入手が容易で特に好ましく用いることができる。

また、酸含有化合物(D)は、例えば特開昭54-138522号公報(米国特許第4,152,165号)に示される化合物も好適に用いることができる。

このほか、酸含有構造体(B)を得る方法として、アルコキシシリル基とハロゲン化アルキル基を有する化合物を用いて膜を形成した後に、ハロゲンをジチオ炭酸などに置換し酸化する方法、アルコキシシリル基と不飽和結合を有する化合物を用いて膜を形成した後に、不飽和結合に直接亜硫酸を反応させる方法、不飽和結合にチオ硫酸などの硫黄化合物を付加させ、その後に酸化反応を行う方法なども同様に用いることができる。

ところで、本発明の第1の製法においては、有機無機複合架橋性化合物(C)と酸含有化合物(D)の混合比率(重量)は、特に制限はないが、通常9:1～1:9の範囲内であることが好ましい。有機無機複合架橋性化合物(C)が1割未満であると、膜がもろくなり、取り扱いが困難となり、一方、有機無機複合架橋性化合物(C)が9割を超えると、十分なプロトン伝導性が確保できない。この配合比率は、ほぼ最終的な膜中の(A)、(B)の比率に対応する。

また、本発明の第1の製法においては、有機無機複合架橋性化合物(C)と酸基含有化合物(D)以外に、所望に応じて架橋促進剤(G)を

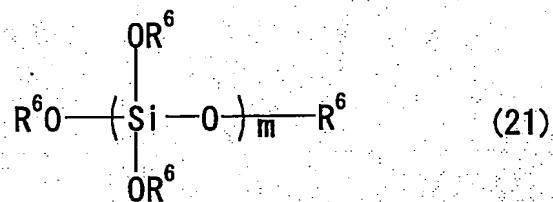
用いててもよい。架橋促進剤 (G) は、有機無機複合架橋性化合物 (C) と酸基含有化合物 (D) の架橋構造体の結合により強固にし、さらに架橋度を高めることができるために、膜の強靭化、ガスバリア性向上など、性能向上に寄与する。

このような架橋促進剤 (G) としては、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの他の金属酸化物を与える架橋性金属化合物、例えば、チタン、ジルコニウム、アルミニウムの (モノ、ジ、トリ、テトラ) アルコキシド等の加水分解性金属アルコキシドを好適に用いることができる。反応性の調整のため、アセチルアセトンなどとの錯体などの置換基を含む架橋性金属を加えてよい。更に、リン酸、亜リン酸、硼酸などを併用し、架橋体に組み入れてもよい。これらケイ素以外の架橋性化合物は、添加量に制限はないが、コストや反応制御の容易性から、加水分解性シリル基に対して 50 m o 1 % 以下の添加量とすることが好ましい。

これら架橋促進剤 (G) の具体的な例としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラ-イソプロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン、テトラ- t -ブトキシシラン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル等のアルコキシリケート、フェニルトリエトキシシラン、ハロゲン化シラン、テトラエトキシチタン、テトラ-イソプロポキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタン、テトラ- t -ブトキシチタン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル体などのアルコキシリケート類およびそのオリゴマー、ジルコニウムテトラ- n -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- t -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- n -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- i -ブロボキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ(2-メチル-2-ブトキシド)、ジルコニウムテトラ(2-エチルヘキシオキシド)などの加水分解性

ジルコニウム化合物、アルミニウムトリ s-ブトキシド、アルミニウムトリ n-ブトキシド、アルミニウムトリ t-ブトキシド、アルミニウムトリ i-プロポキシド、アルミニウムトリフェノキシドなどの加水分解性アルミニウム化合物、リン酸、亜リン酸、硼酸、及びそのエステル類などが挙げられる。加水分解性金属化合物は、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルなどの β ジケトン類、エチレングリコール、エチレングリコール(モノ、ジ)アルキルエステル、エタノールアミン類などと錯形成して、反応性制御を行ってもよい。

さらに、架橋促進剤 (G) は、次の式 (21) で示される加水分解性アルコキシラン重合体を好適に用いることができる。



(式中、 R^6 は CH_3 又は C_2H_5 のいずれかの基を示し、 m は 1 ~ 300 の整数である。)

加水分解性アルコキシラン重合体は、適当な架橋性能を有しながら反応性自体は制御が容易であり好適に用いることができる。特に、末端シラノール基が 1 つの有機無機複合架橋構造体 (A) をもちいる場合には架橋促進剤 (G) をもちいることにより適度な柔軟性と強度を両立する膜を得ることができる。

また、本発明の第 1 の製法においては、有機無機複合架橋性化合物 (C)、酸基含有化合物 (D)、さらには架橋促進剤 (G) を混合する第 1 の工程で、適当な溶媒を用いてもよい。溶媒としては、一般的にはメ

タノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールアルキルエーテル類、及び水などが使用されるが、これらに限定されるものではなく、有機物質や金属アルコキシド等の溶解、混合に使用可能であればよい。

その際、溶媒の比率については、特に限定はないが、通常、固形分濃度が80～10重量%程度の濃度が好ましく用いることができる。

なお、こうした前駆体原料を混合する第1の工程においては、本発明の目的を損なわない範囲内で、補強剤、柔軟化剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる。

混合には、攪拌、振動など公知の方法を用いてよく、十分な混合が可能であれば特に限定されない。また、必要に応じて加熱や加圧、脱泡、脱気等を行ってもよい。

引き続いて、本発明の第1の製法においては、次の第2の工程で、前述の第1の工程により得られた前駆混合溶液は、キャスト、コート等の公知の方法により膜状とされる。

膜状にする方法としては、均一な膜を得ることができる方法であれば、特に制限はない。膜の厚みは、1.0 μ mから1mmの間の任意の厚みをとることができるが、プロトン伝導性、燃料の透過性、膜の機械的強度等から、適宜決定される。膜の厚みは、特に限定されないが、通常、乾燥厚みが30～300 μ mのものが、好ましく用いることができる。

また、この製膜工程を行う際に、繊維、マット、フィブリルなどの支

持体、補強材を添加してもよい。これら支持体、補強材の材質は、耐熱性と耐酸性を勘案してガラス材料、シリコーン樹脂材料、フッ素樹脂材料、高分子ポリオレフィン材料などが好ましく用いることができる。

引き続いて、本発明の第1の製法においては、第3の工程で、製膜された材料に含まれる架橋基、具体的には加水分解性シリル基を加水分解、縮合（シラノール基やシラノレート基を用いた場合には縮合のみ）させることにより、ケイ素一酸素結合からなる架橋構造を形成させる、いわゆるゾルゲル（sol-gel）反応が行われる。

この架橋反応工程では、室温から300℃程度までの任意の温度で加温することにより、目的とする膜を得ることができる。その際、加温方法としては、オーブンによる加熱、オートクレーブによる加圧加熱等、公知の方法が使用できる。

また、第3の工程を行う際に、加水分解・縮合を効率的に行うため、あらかじめ前駆体混合溶液に水を加えてもよいし、水蒸気下で加熱をしてもよい。

架橋構造体の生成を加速するために、あらかじめ反応系内に触媒として塩酸、硫酸、リン酸等の酸を加えておいてもよい。架橋構造化は、塩基によっても加速されるため、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム等の塩基触媒を用いてもよい。

さらに、本発明の第1の製法では、架橋工程を100～300℃で行うか、あるいは、第3の工程の後、100～300℃でエージング（養生）を行うことが好ましい。

本発明のプロトン伝導性膜を、100℃以上の高温で用いる場合には、使用温度以上の温度条件で加熱することが好ましい。この加熱は、架

橋工程をそのまま100～300℃で行ってもよいし、架橋工程を、例えば5～40℃で2時間以上かけてsol-gel硬化し、その後に100℃～300℃の工程を行ってもよい。加熱方法は、通常の熱源による加熱の他、遠赤外線加熱、電磁誘導加熱、マイクロ波加熱などを用いても、また併用してもよい。

また、これらの工程を経て得られた膜は、必要に応じて水洗してもよい。その際、用いる水は、蒸留水、イオン交換水など金属イオンを含まないものが好ましい。さらに、得られた膜を硫酸処理、過酸化水素処理を行ってもよい。これらの処理により、不純物や不要な金属イオンなどがのぞかれ、膜中のプロトン濃度を更に高くすることができる。

さらに、このようにして膜を得た後に、紫外線や電子線を照射し、さらに架橋させてもよい。

7. 2 第2の製法

この製法は、前述したように、複数の架橋性シリル基を有しつつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しつつメルカプト基を有するメルカプト基含有化合物（E）とを含有する混合物を調製する第1の工程と、それを製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する第3の工程と、更に得られた架橋体中のメルカプト基を酸化によりスルホン酸とする第4の工程とを含むものである。

本発明の第2の製法を詳記するため、各工程の順に沿って原料、処理条件等についてさらに説明する

本発明の第2の製法においては、まず第1の工程で、有機無機複合架

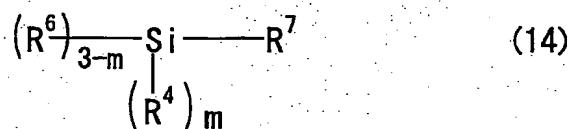
橋性化合物 (C) と、架橋性シリル基を有しつつメルカプト基を有するメルカプト含有化合物 (E) とを含有する混合物が調製される。

本発明のプロトン伝導性膜は、前述したように、膜中に、有機無機複合構造体 (A) と酸含有構造体 (B) との両者を含むという要件を満たしている必要があるため、有機無機複合構造体 (A) と酸含有構造体 (B) に相当する原料が用いられる。

そのため、有機無機複合構造体 (A) の原料となる有機無機複合架橋性化合物 (C) としては、前述した第1の製法の場合と同じ化合物が用いられる。

一方、酸含有構造体 (B) の原料としては、第1の製法の場合に用いられる酸基含有化合物 (D) に代わってメルカプト基含有化合物 (E) が用いられる。メルカプト基は、酸化によりスルホン酸に官能基変換することが可能であり、メルカプト基導入とそれに続く酸化により酸含有構造体 (B) を得ることができる。

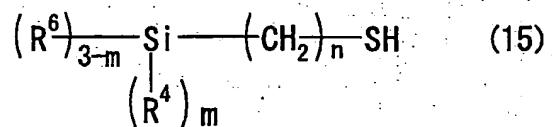
メルカプト基含有化合物 (E) は、メルカプト基を有しつつ架橋性シリル基を有していれば特に限定はないが、次の式 (14) で示される化合物を好適に用いることができる。



(式中、R⁷は少なくとも一つはメルカプト基を有する分子鎖基を表し、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、R⁶はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。)

これらの中でも、R⁷の熱、酸、酸化に対する安定性を勘案すると、

メルカプト基含有化合物 (E) は、次の式 (15) で示される化合物をより好ましく用いることができる。



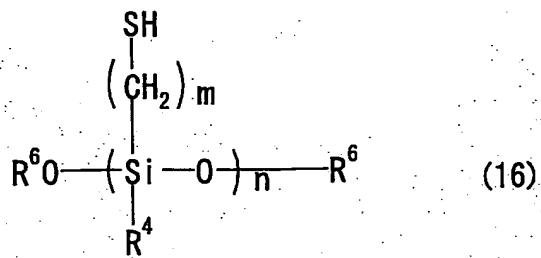
(式中、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 m は 0、1 又は 2 のいずれかであり、 n は 1 ~ 20 の整数である。)

この式で示される化合物は、市販されており、例えば 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルメチルジエトキシシランなどが知られている。

また、市販品以外でも、メルカプト基含有化合物 (E) は、アルコキシシリル基とハロゲン化アルキルを有する、例えば 3-クロロプロピルトリメトキシシランなどのハロゲン化化合物に対して水硫化ナトリウム等を反応させる方法や、アルコキシシリル基と不飽和結合を有するアルキル基、例えばアリルトリエトキシシランに対してチオ酢酸などを付加させた後に加水分解する方法などにより、容易に合成することができる。

さらに、これらがポリマーあるいはオリゴマーとなったものも用いることができ、前述のメルカプト基含有化合物を原料として合成することができる。

例えば、ポリマー、オリゴマーの例としては、式 (16) の構造のものが挙げられる。



(式中、 R^6 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_6H_5 基のいずれかの基を示し、 R^4 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_6H_5 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 基又は $\text{O}-\text{Si}$ 結合のいずれかの基を示し、 m は1～20の整数、 n は3～500の整数である。)

式(16)中の R^4 が炭化水素基の場合には、フレキシブルな結合により、最終的な膜も可撓性を増すことになり好ましい。また R^4 が OH 基又はアルコキシ基の場合には、架橋に関与できるため、より強固な結合となり、その結果、伝導性能の安定化、膜の強靭化に寄与できるので好ましい。同一分子内に R^4 が炭化水素基のものと OH 又はアルコキシ基のものが混在していてもよく、この場合には柔軟性と強靭性を調整することができるため、より好ましく用いることができる。

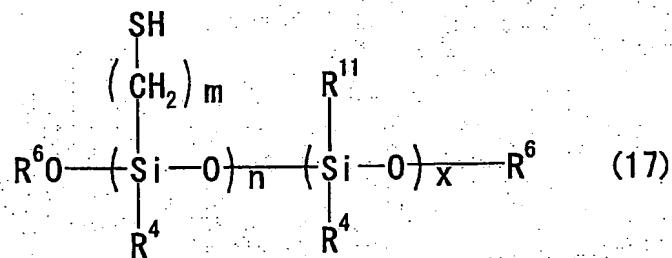
また、式(16)中の n は3以上が好ましい。その理由としては、 n が3以上になると酸化後に生じるスルホン酸基が連鎖状となり、その結果、プロトン伝導がより起こりやすくなると同時に、強い極性場を提供することにより水を効率的に捕集することができるので好ましい。一方、 n が500を超える分子は合成が困難であり、また、有機無機複合架橋性化合物(C)との相溶性が低下し、均一な膜を形成することが困難となるので好ましくない。特に、 R^4 が炭化水素基である場合には、官能基が少なくなるために膜中に取り込まれにくくなり、実質的には n が300以下のものが好ましい。

ここで、式(16)中のR⁴がOCH₃基であり、mが3であり、nが10のものは、信越シリコーン社より市販されている(X-41-1805)。

このオリゴマーは合成することも容易であり、例えば、Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, Vol. 37, 1017頁(1999)に、その合成方法が開示されている。この方法によると、原料として前述した式(14)、(15)のメルカプト化合物を原料として用い、反応触媒、加水分解水量、時間の調整などにより、数万までの任意の分子量のオリゴマーからポリマーまでを合成することができ、これらのオリゴマー、ポリマー化合物は容易に入手可能であり、かつ、好適に用いることができる。

例えば、市販の3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを原料として、上記の文献と同様の反応により、式(16)中のR⁴がCH₃基であり、mが3であり、nが3~300の化合物を得ることができ、これらを用いると可撓性に富んだ膜を得ることができるために好適に用いることができる。

更に、ポリマー、オリゴマーとして、式(17)で示される化合物も好適に用いることができる。



(式中、R⁶はH、CH₃、C₂H₅、C₃H₇又はC₆H₅基のいずれかの基を示し、R⁴はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₆H₅、OH、OCH₃、O

C_2H_5 又は OC_6H_5 のいずれかの基を示し、 R^{11} は炭素原子数6以下の置換基であり、 m は1～20の整数、 n は3～500の整数であり、 $n+x$ は500以下の整数である。なお、メルカプト基を含むユニットと R^{11} を含むユニットは、ブロック状に存在してもランダムに存在してもよい。)

ここで、式(17)中の R^4 が OC_2H_5 基であり、 m が3であり、 $n+x$ が約10の化合物は、信越シリコーン社から入手できる(X-41-1810)。これらの化合物は、前述した文献を参考に、複数のアルコキシシラン化合物を用いることにより容易に合成することができ、かつ、本発明で好適に用いることができる。

本発明の第2の製法においては、前述した第1の工程で、混合物を調製し、その後、引き続き、第2の工程でそれを製膜し、次いで第3の工程で架橋構造を形成するが、これら第2の工程、第3の工程は、第1の製法の場合と同様である。

また、その際、必要に応じて架橋促進剤(G)やその他の添加剤、溶媒等を用いることができる点も第1の製法の場合と同一である。

本発明の第2の製法においては、引き続き、第4の工程で、第3の工程により得られた架橋体中のメルカプト基が酸化によりスルホン酸とされる。この工程において、メルカプト基含有化合物(E)を含んだ膜状物は、酸化によりメルカプト基がスルホン酸基に変換し、プロトン伝導膜となる。

その際、メルカプト基を酸化する方法としては、一般的な酸化剤が用いられ、例えば、硝酸、過酸化水素、酸素、有機過酸(過カルボン酸)、臭素水、次亜塩素酸塩、次亜臭素酸塩、過マンガン酸カリウム、クロ

ム酸などの酸化剤が挙げられる。

これら酸化剤によるメルカプト基等の酸化反応については、実験化学講座（丸善、第3版）1775頁およびその参考文献で紹介されており、公知の方法である。この中でも、過酸化水素及び有機過酸（過酢酸、過安息香酸類）が比較的取扱いが容易で酸化収率も良好であることから好適に用いることができる。

酸化により得られた膜中スルホン酸基のプロトン化のため、塩酸、硫酸等の強酸と接触させてもよい。この場合の酸濃度、浸せき時間、浸せき温度等のプロトン化条件は、膜中のスルホン酸基含有濃度、膜の多孔質度、酸との親和性などにより適宜決定される。代表的なプロトン化条件としては、1N硫酸中、50°C、1時間、膜を浸せきする方法などが挙げられる。

7.3 第3の製法

この製法は、前述したように、複数の架橋性シリル基を有しつつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しつつポリスルフィド基を有するポリスルフィド基含有化合物（F）とを含有する混合物を調製する第1の工程と、それを製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する第3の工程と、更に得られた架橋体中のポリスルフィド基を酸化によりスルホン酸とする第4の工程とを含むものである。

上記の製法を詳記するため、各工程の順に沿って原料、処理条件等についてさらに説明する。

本発明の第3の製法においては、まず第1の工程で、有機無機複合架

橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しつつポリスルフィド基を有するポリスルフィド基含有化合物（F）とを含有する混合物が調製される。

本発明のプロトン伝導性膜は、前述したように、膜中に、有機無機複合構造体（A）と酸含有構造体（B）との両者を含むという要件を満たしている必要があるため、有機無機複合構造体（A）と酸含有構造体（B）に相当する原料が用いられる。

そのため、有機無機複合構造体（A）の原料となる有機無機複合架橋性化合物（C）としては、前述した第1、2の製法の場合と同じ化合物が用いられる。

一方、酸含有構造体（B）の原料としては、第1の製法の場合に用いられる酸基含有化合物（D）又は第2の製法の場合に用いられるメルカプト基含有化合物（E）に代わってポリスルフィド基含有化合物（F）が用いられる。

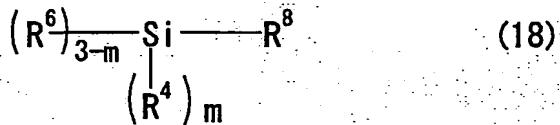
ポリスルフィド基は、一般に酸化によりスルホン酸に官能基変換することが可能であり、ポリスルフィド基導入とそれに続く酸化により酸含有構造体（B）を得ることができる。

ここで、ポリスルフィド基とは、硫黄原子が連なった構造体を指し、硫黄原子が2個つながったジスルフィド基（-S-S-）から、8個つながったオクタスルフィドがある。

本発明においては、これらのいずれを用いてもよいが、一般的に入手が容易なジスルフィド基（-S-S-）、テトラスルフィド基（-S-S-S-S-）が好ましく用いることができる。

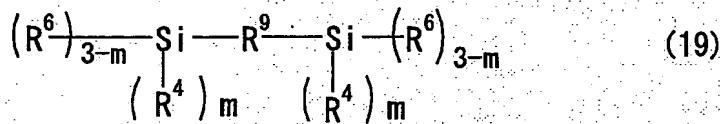
ポリスルフィド基含有化合物（F）は、ポリスルフィド基を有し、かつ架橋性シリル基を有していれば特に限定はないが、次の式（18）で

示される化合物を好適に用いることができる。



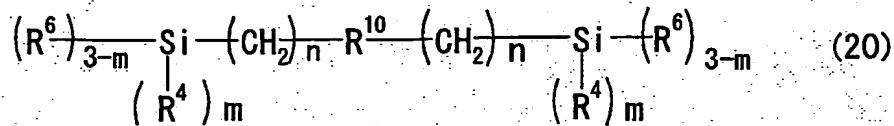
(式中、 R^8 は少なくとも一つはポリスルフィド基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 m は0、1又は2のいずれかである。)

更に、ポリスルフィド基含有化合物(F)は、有機無機複合架橋性化合物(C)との反応性を考慮すると、有機無機複合架橋性化合物(C)と同形態を有する、次の式(19)で示される化合物をより好ましく用いることができる。



(式中、 R^9 は少なくとも一つはポリスルフィド基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 m は0、1又は2のいずれかである。)

これらの中でも、 R^8 の熱、酸、酸化に対する安定性を勘案すると、ポリスルフィド基含有化合物(F)は、次の式(20)で示される化合物をより好ましく用いることができる。



(式中、 R^{10} はポリスルフィド基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 m は0、1又は2のいずれかの基を表し、 n は1～6の整数である。)

この式で示される化合物は、市販されており、例えば、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド(Gelest社、SIB1825.0)、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド(信越シリコーン社、KBE886B)などが知られている。

また、ポリスルフィド基は、チオールの2量化や、イオウ(S₈)のイオン的、あるいはラジカル的付加により容易に形成することができるため、市販品以外でも、無機架橋性基を有しがつこれらの硫黄化合物と反応可能な基を同時に有する前駆体から合成することができる。

本発明の第3の製法においては、前述した第1の工程で、混合物を調製し、その後、引き続き、第2の工程でそれを製膜し、次いで第3の工程で架橋構造を形成するが、これら第2の工程、第3の工程は、第1、2の製法の場合と同様である。

また、その際、必要に応じて架橋促進剤(G)やその他の添加剤、溶媒等を用いることができる点も第1、2の製法の場合と同一である。

本発明の第3の製法においては、引き続き、第4の工程で、第3の工

程により得られた架橋体中のポリスルフィド基が酸化によりスルホン酸とされる。この工程において、ポリスルフィド基含有化合物（F）を含んだ膜状物は、酸化によりポリスルフィド基がスルホン酸基に変換し、プロトン伝導膜となる。

ここで、第3の製法における第4の工程（ポリスルフィド基を酸化する工程）は、前述した第2の製法における第4の工程（メルカプト基を酸化する工程）と同一の方法を使用することができる。

この際、メルカプト基とポリスルフィド基の酸化の違いは、酸化により生じたスルホン酸がメルカプト基の場合にはメルカプト基1つに対してスルホン酸1つが得られるが、式（19）、式（20）で示した形態のポリスルフィド基含有化合物の場合には、ポリスルフィド基1つに対してスルホン酸基が2つ得られることである。

このため、式（19）及び（20）で示した形態のポリスルフィド基含有化合物（F）を用いる場合には、有機無機複合架橋性化合物（C）とポリスルフィド基含有化合物（F）の混合比9.5:5よりプロトン伝導性を得ることができ、一方、膜として十分な強度を有する比率は10:9.0であり、混合比はこの間の数値であることが好ましい。

7.4 第4の製法

この製法は、前述したように、複数の架橋性シリル基を有しがつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しがつハロゲン基を有するハロゲン基含有化合物（H）とを含有する混合物を調製する第1の工程と、それを製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する第3の工程と、更に得られた架橋体中のハロゲン基をスルホン酸基に置換する第4の工程とを含む。

ものである。

上記の製法を詳記するため、各工程の順に沿って原料、処理条件等についてさらに説明する。

本発明の第4の製法においては、まず第1の工程で、有機無機複合架橋性化合物（C）と、架橋性シリル基を有しつつハロゲン基を有するハロゲン基含有化合物（H）とを含有する混合物が調製される。

本発明のプロトン伝導性膜は、前述したように、膜中に、有機無機複合構造体（A）と酸含有構造体（B）との両者を含むという要件を満たしている必要があるため、有機無機複合構造体（A）と酸含有構造体（B）に相当する原料が用いられる。

そのため、有機無機複合構造体（A）の原料となる有機無機複合架橋性化合物（C）としては、前述した第1～3の製法の場合と同じ化合物が用いられる。

一方、酸含有構造体（B）の原料としては、第1の製法の場合に用いられる酸基含有化合物（D）、第2の製法の場合に用いられるメルカプト基含有化合物（E）又は第3の製法の場合に用いられるポリスルフィド基含有化合物（F）に代わってハロゲン基含有化合物（H）が用いられる。

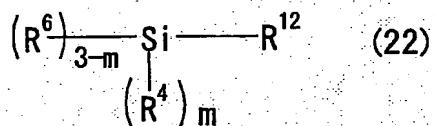
ここで、ハロゲン基とは、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン基を指す。また、ハロゲン基以外でも、亜硫酸と置換反応が可能な脱離基であれば用いることができ、例えば、トシレート基やメタンスルホニレート基などが好適に用いられる。本発明においては、上記したいずれの脱離基を用いてもよいが、一般的に入手が容易なハロゲン基が好ましく用いることができる。

ハロゲン基は、亜硫酸化合物と置換反応を行うことにより、スルホン酸に官能基変換することが可能である。この反応は、例えば、Orga

n i c S y n t h e s e s C o l l e c t i v e V o l u m e

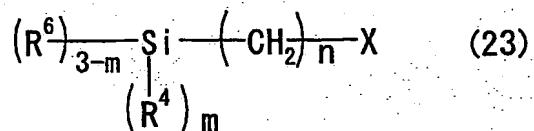
2 (1943), 558頁、及び564頁に示されている公知の反応であり、例えば、亜硫酸ナトリウムとハロゲン基含有化合物をアルコール一水混合溶媒中にて加熱することにより、容易かつ高収率にて置換反応を行うことができる。得られた置換反応物は、通常、塩の形態となるため、後に硫酸等でプロトン化する工程を加えてよい。

ハロゲン基含有化合物 (H) は、ハロゲン基を有し、かつ架橋性シリル基を有していれば特に限定はないが、次の式 (22) で示される化合物を好適に用いることができる。



(式中、 R^{12} は少なくとも一つはハロゲン基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を表し、 m は 0、1 又は 2 のいずれかである。)

これらの中でも、 R^{12} の熱、酸、酸化に対する安定性を勘案すると、ハロゲン基含有化合物 (H) は、次の式 (23) で示される化合物をより好ましく用いることができる。



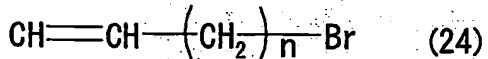
(式中、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を表し、 X は C_1 、 Br 又は I のいずれかを

示し、 n は1～20の整数を示し、 m は0、1又は2のいずれかである。)

この式で示される化合物は、市販されており、例えば、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルエトキシシラン、クロロメチルジメチルイソプロポキシシラン、クロロメチルメチルジエトキシラン、クロロメチルメチルジイソプロポキシシラン、クロロメチルトリクロロシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルメチルジクロロシラン、2-クロロエチルメチルジメトキシシラン、2-クロロエチルトリクロロシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルジメチルメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルジメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、4-クロロブチルジメチルクロロシラン、プロモメチルジメチルクロロシラン、2-プロモエチルトリクロロシラン、3-プロモプロピルトリクロロシラン、3-プロモプロピルトリエトキシシラン、3-プロモプロピルトリメトキシシラン、1,1-プロモウンデシルジメチルクロロシラン、1,1-プロモウンデシルトリクロロシラン、1,1-ヨードプロピルトリメトキシシラン等が知られており、入手が容易であるが、本発明はこれに限定されるものではない。

これらの化合物は、末端にハロゲン基を、もう一方に不飽和結合を持った、次の式(24)で表される化合物と、トリアルコキシシラン、ジ

アルコキシアルキルシラン、モノアルコキシジアルキルシラン等とのヒドロシリル化反応により、容易に合成することができる。



(nは1～18の整数である。)

その際、ハロゲン基は塩素よりも臭素、ヨウ素がより好ましく用いられる。

さらに、これらの化合物を前述の文献 (Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, Vol. 37, 1017頁 (1999)) などの方法により、オリゴマーやポリマーとして用いてもよい。

本発明の第4の製法においては、前述した第1の工程で、混合物を調製し、その後、引き続き、第2の工程でそれを製膜し、次いで第3の工程で架橋構造を形成するが、これら第2の工程、第3の工程は、第1～3の製法の場合と同様である。

また、その際、必要に応じて架橋促進剤 (G) やその他の添加剤、溶媒等を用いることができる点も第1～3の製法の場合と同一である。

本発明の第4の製法においては、引き続き、第4の工程で、第3の工程により得られた架橋体中のハロゲン基を置換反応によりスルホン酸あるいはスルホン酸の塩とされる。この工程において、ハロゲン基含有化合物 (H) を含んだ膜状物は、ハロゲン基がスルホン酸基あるいはスルホン酸の塩に変換し、プロトン伝導膜となる。

この置換反応では、ハロゲン基含有化合物 (H) を含んだ膜状物を、亜硫酸化合物、例えば、亜硫酸 (水溶液)、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸

カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムなどと反応させる。反応方法は、前述したように、Organic Syntheses Collective Volume 2 (1943), 558頁、及び564頁に示されている方法を用いることができる。具体的には、得られた架橋膜を亜硫酸イオンを含んだアルコール性水溶液に浸せきし、加熱する方法が簡便である。

この工程を経ることにより、ハロゲン基はスルホン酸基又はその塩に変換することができ、塩となった場合には硫酸などに浸せきすることにより、プロトン伝導膜とする。

ところで、式(22)及び(23)で示した形態のハロゲン基含有化合物(H)を用いる場合には、有機無機複合架橋性化合物(C)とハロゲン基含有化合物(H)の混合比1:9よりプロトン伝導性を得ることができ、一方、膜として十分な強度を有する比率は9:1であり、混合比はこの間の数値であることが好ましい。

7.5 繊維材料(I)の複合化方法

本発明のプロトン伝導性膜は、前述したように、その好ましい態様の1つとして、繊維材料(I)が膜中に複合されている場合を包含するが、こうした繊維材料(I)を膜中に複合化したプロトン伝導性膜の製造においても、基本的には第1~4の製法のいずれかが適用される。

具体的に述べると、その製法としては、繊維材料を膜中に複合化する工程がさらに追加された形となり、以下に示すように、繊維材料の種類や量等により異なるものの、特にそれのみに限定されるものではない。

例えば、繊維材料(I)がガラス短纖維(M)やウィスカー(L)のような短纖維材料(J)の場合には、第1~4の製法の第1の工程において、混合物中に短纖維材料を添加すればよい。その際、凝集などが起

こらないように強く攪拌するため、ホモジナイザーやポールミルを用いることが好ましい。また、得られた混合物が沈降しないようにするために、調整後すぐに用いるか、容易に沈降しないように混合物にある程度の粘度を持たせる方法などを用いることが好ましい。

その際、短纖維材料（J）の配合量については、多すぎると分散不良となり、気体透過の原因となるし、また少なすぎても添加効果が十分には得られず、入れすぎると伝導度が低下するので、有機無機複合構造体（A）と酸含有構造体（B）の合計重量100重量部に対して1～75重量部の範囲で選ぶのが好ましい。

一方、纖維材料（I）が長纖維材料（K）の場合には、このような長纖維材料（K）は、例えば、短纖維材料（J）のように、あらかじめ有機無機複合構造体（A）、酸含有構造体（B）の原料に混合しても均一な複合構造ができないため、あらかじめ特定の形状（シート状）として用いることが好ましい。

そのためには、第1～4の製法の第2の工程において、このようにシート状とした長纖維材料（K）に対して、有機無機複合構造体（A）、酸含有構造体（B）の原料混合物を含浸させる方法が好ましい。含浸させるための方法としては、液状の原料混合物をシートにプレス含浸させる方法、ロールにより含浸させる方法など、公知かつ簡便な任意の方法を用いてよい。

実施例および比較例

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。なお、実施例や比較例で使用する化合物、溶媒等は、全て市販品をそのまま用いた。また、作製されたプロトン伝導性膜の評価物性値は、それぞれ以下にまとめた評価法によるものであ

る。

[評価法]

(1) 膜物性評価

プロトン伝導性膜の曲げ官能試験を実施した。評価基準は次のとおりである。

- … 曲げ可能、可撓性有り。
- × … 曲げ不可能。

(2) 低温プロトン伝導性評価

本発明のプロトン伝導性膜の両面にカーボンペースト (Conducting Graphite Paint; LADO RESEARCH INDUSTRIES, INC) を塗り、白金板と密着させた。この白金板に、電気化学インピーダンス測定装置 (ソラトロン社製、1260型) を用いて周波数 $0.1\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$ の領域でインピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。

なお、上記測定では、サンプルは、電気的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気 (95 ~ 100% RH) で、温度コントローラーによりセル温度を室温から 160°C まで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として、 60°C の測定値を示した。また、代表的な実施例については、 140°C のみ、あるいは 60°C 、 160°C の評価結果を示した。 100°C 以上の測定においては、測定槽内を加圧して測定を行った。

(3) 耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、飽和水蒸気下、 140°C のオートクレーブ中に

て5時間加熱した。加熱後の評価は、目視、及び、曲げ官能試験を実施し、評価基準は次のとおりである。

- … 実施前と変わらない
- × … 膜の脆化・分解・変色・変形が起こる。

[実施例1]

1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン(Gelest社製)0.9gをイソプロパノール1.5gに溶解した。3-(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸33%水溶液1.8gにイソプロパノール1.5gを加えた。この両者を併せ、数分間攪拌した後、内径8.4cmのポリスチレンシャーレ(山本製作所製)にそそぎ込み、室温(20°C)にて15時間、80°C飽和水蒸気下にて10時間加熱し、更に100°Cオーブンにて加熱して、透明で可撓性のある膜を得た。評価、測定前に、60°C流水にて2時間洗浄した。膜の評価結果等を表1に示す。

[実施例2]

1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン(Gelest社製)1.3g、3-(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸33%水溶液0.8gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。透明で強靭な膜を得た。膜の評価結果等を表1に示す。

[実施例3]

1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン(Gelest社製)0.7g、3-(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸33%水溶液2.3gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。透

明な、若干もろさのある膜を得た。膜の評価結果等を表1に示す。

[実施例4]

(二官能前駆体の合成)

1, 7-オクタジエン（和光純薬製）11.0 g とジエトキシメチルシラン（信越シリコーン社製）26.9 g のトルエン溶液に、塩化白金酸（和光純薬製）とジビニルテトラメチルジシロキサン（Gelest社製）から調整したKarsstedt触媒（米国特許第3,775,452号）溶液0.05 mmolを混合し、30℃窒素雰囲気下1昼夜搅拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1,8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタンを得た。構造はNMRで確認した。

(混合物の作製と製膜)

合成した1,8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタンを1.0 g、3-（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸33%水溶液1.5 g を用いたこと以外は、実施例1と同様にして透明で可撓性に優れた膜を得た。膜の評価結果等を表1に示す。

[実施例5]

1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン（Gelest社製）0.9 g、3-（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸33%水溶液1.7 g を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。透明な若干もろさのある膜を得た。膜の評価結果等を表1に示す。

[実施例6]

(1,14-ビス（トリエトキシシリル）テトラデカンの合成)

合成方法は、例えばH. W. Oviatt et al, Chem. Mater., 1993, 5, 943に詳細に記載されており、これに沿って合成を行った。25 g の 1, 13-テトラデカジエン（アルドリッヂ社製）、44.4 g のトリエトキシシラン（信越シリコーン社製）、ビス（（ビニルジメチル）ジシロキサン）白金錯体（信越シリコーン社製）の3%キシレン溶液0.1 ml を混合し、室温、窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1, 14-ビス（トリエトキシシリル）テトラデカンを得た。構造はNMRで確認した。

（混合物の作製と製膜）

得られた 1, 14-ビス（トリエトキシシリル）テトラデカン 1.1 g、3-（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸 33%水溶液 1.3 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、透明で可撓性のある膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

【実施例 7】

ジメチルシロキサン鎖が 10 連鎖で、両末端にトリメトキシシリル基を有する化合物（信越シリコーン社製、品番 X-40-2090）を 1.0 g、3-（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸 33%水溶液 1.5 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、白濁した可撓性に優れた膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

【実施例 8】

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（チッソ（株）社製、品名サイラエース S810）0.5 g、ビス（ジエトキシメチルシリル）

オクタン 1.0 g に、0.3 g の 1 N 塩酸を加えた以外は、実施例 1 と同様にして膜を得た（ただし、水洗工程を省いた）。

得られた膜を、冰酢酸 7.0 ml に浸漬し、30% 過酸化水素水 5.6 ml を徐々に添加し、その後 70°C まで加熱し、20 分間 70°C で維持した。冷却後、膜を取り出し、1 N 硫酸に 1 夜浸漬し、さらに 60°C 流水にて 2 時間洗浄した。得られた膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 9]

両末端にジメチルヒドロキシシリル基を有するポリジメチルシロキサン化合物（分子量 400-700、Gelest 社製、品番 DMS-S 12）0.5 g、架橋促進剤としてジエトキシシロキサン（Gelest 社製、品番 PSI-021）0.5 g、3-（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸 33% 水溶液 1.5 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、可撓性に優れた膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 10]

実施例 9において、両末端にジメチルヒドロキシシリル基を有するポリジメチルシロキサン化合物のかわりに、両末端にヒドロキシシリル基を有するポリジメチルシロキサン-ポリジフェニルシロキサン共重合体（分子量 900-1000、Gelest 社製、品番 PDS-1615）0.5 g を用いたこと以外は、実施例 7 と同様にして、可撓性に優れた膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 11]

両末端にジメチルヒドロキシシリル基を有するポリジメチルシロキサン

ン化合物（分子量400-700、Gelest社製、品番DMS-S-12）0.1g、1,8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（Gelest社製）0.4g、ジエトキシシロキサン（Gelest社製、品番PSI-021）0.5g、3-（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸33%水溶液1.5gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、可撓性に優れた膜を得た。膜の評価結果等を表1に示す。

[実施例1-2]

1,8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（Gelest社製）0.7g、ジエトキシシロキサン（Gelest社製、品番PSI-021）0.2g、3-（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸33%水溶液2.3gを用いたこと以外は実施例1と同様にして、可撓性に優れた膜を得た。膜の評価結果等を表1に示す。

[実施例1-3]

ビス[3-（トリエトキシシリル）プロピル]テトラスルフィド（Gelest社、SIB1825.0）0.6g、ビス（トリエトキシシリル）オクタン1.1g、更に1N塩酸を0.3g加えた以外は、実施例1と同様にして膜を得た（ただし、水洗工程を省いた）。得られた膜を、30%過酸化水素水20gに浸し、50℃にて3時間浸せきを継続した。

冷却後、膜を取り出し、1N硫酸に1夜浸漬し、更に60℃流水にて2時間洗浄した。得られた膜の評価結果等を表1に示す。

[実施例1-4]

ビス[3-（トリエトキシシリル）プロピル]ジスルフィド（信越シ

リコーン社、KBE 886B) 0.6 g、ビス(トリエトキシシリル)オクタン 1.3 g を用い、実施例 13 と同様にして膜を得た。得られた膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 15]

1,21-ドコサジエン(Fluka 社製)を原料として用い、実施例 6 と同様にして合成し、NMR にて構造を確認した。得られた 1,2-ビス(トリエトキシシリル)ドコサンをビス(トリエトキシシリル)オクタンの代わりに用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 16]

ビス(エトキシジメチルシリル)オクタンを、オクタジエンとエトキシジメチルシラン(Gelest 社製)を用い、実施例 6 と同様にして合成し、NMR にて構造を確認した。ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタンと、得られたビス(エトキシジメチルシリル)オクタンのモル比 1:1 混合物をビス(トリエトキシシリル)オクタンの代わりに用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 17]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの代わりに信越シリコン社製 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランオリゴマー(X-41-1805)を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして膜を得た。オリゴマーのモル等量は、メルカプト基等量を採用した。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 18]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの代わりに信越シリコン社製 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン-メチルトリメトキシシラン共重合オリゴマー (X-41-1810) を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして膜を得た。オリゴマーのモル等量は、メルカプト基等量を採用した。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 19]

(3-メルカプトプロピルトリメトキシシランポリマーの合成)

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (G e l e s t 社製) 1.0 mmol に、水が 1.5 mmol となるように 1N 塩酸、エタノール 1 ml を加え、10 分間室温で攪拌した。これを 80 °C ホットプレート上で攪拌し、2 時間攪拌を継続した。得られた粘調の液体を一部取り、GPC (日本分光社製、カラム；東ソー社製) を用いて分子量を測定したところ、ポリスチレン換算重量平均分子量で約 5,000 であった。この液体をアセトンで 20 wt % となるように希釈、0.45 μ の PTFE メンブレンフィルター (東洋濾紙社製) を用いて濾過し、ポリマーを得た。

(ポリマーを用いた膜形成)

実施例 17 と同様にして膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 20]

原料として 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン (G e l e s t 社製) を用い、加熱攪拌を 30 分としたこと以外は、実施例 19 と同様にしてオリゴマーを合成した。分子量は約 1,300 であった。

これを用いて実施例 1 9 と同様にして膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 2 1]

ジルコニウムテトラ i-プロポキシド 70% イソプロパノール溶液（和光純薬社製）1.0 g にエチレングリコールモノエチルエーテル 0.5 g をあらかじめ加え、安定錯体とした。ビス（エトキシジメチルシリル）オクタン 0.7 g にジルコニア安定錯体溶液を 0.5 g 加え 10 分間攪拌した。これにビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン 0.2 g を加え、更に 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 0.5 g を加え、1 N 塩酸 0.3 g を加え、その後実施例 8 と同様にして若干自濁した膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 2 2]

ジルコニウムテトラ i-プロポキシドの代わりにチタニウムテトラ n-ブトキシド（和光純薬社製）を 70% イソプロパノール溶液として用いたこと以外は、実施例 2 1 と同様にして橙色の膜を得た。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 2 3]

3-ブロモプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン社製）1.0 g とビス（トリエトキシシリル）オクタン 1.5 g を混合し、3.0 g のイソプロパノールにとかした 1 N 塩酸 0.3 g を混合した。混合物はそのまま 9 cm 内径のポリスチレンシャーレにキャストし、室温で 24 時間、80°C 飽和水蒸気下で 12 時間、更に 130°C オーブンで 5 時間加熱した。得られた膜を室温蒸留水中で 1 時間洗浄したのち、エタノ

ール 10 ml と水 10 ml の混合溶液に浸し、これに搅拌しながら水 10 ml に亜硫酸ナトリウム 2.5 g をとかした水溶液をゆっくり加え、緩やかに搅拌しながら 90°C まで加熱し、2 時間加熱を続けた。反応溶液から膜を取り出し、水で十分に洗浄した後、80°C 水に時間浸漬し、若干白濁した膜を得た。この膜を、更に 1 N 硫酸にて室温 1 夜浸漬した。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 2-4]

実施例 1 において、短纖維であるウイスカー（直径 0.3 ~ 0.6 μ m、平均長さ 10 ~ 20 μ m、アスペクト比約 3.0、材質 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 、製品名「ティスマ N」、大塚化学（株）社製）を 0.1 g 更に加え、ホモジナイザーで搅拌したこと以外は、実施例 1 と同様にして膜を得た。膜は白色となり、強靭であった。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 2-5]

実施例 1 において、膜原料溶液をシャーレに注ぎ込む代わりに、テフロンシート上において厚さ 5.0 μ m のガラス纖維目抜平織（製品名「WEA 05 E」、日東紡績（株）社製）にロールを用いて含浸した。含浸量は $50 g / m^2$ に調整し、ロール含浸は 2 回行った。その後の処理は実施例 1 と同様にして膜を得た。膜は引っ張りや強度の繰り返し曲げによっても破断がなかった。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 2-6]

実施例 8 において、短纖維であるウイスカー（直径 0.5 ~ 1.0 μ m、平均長さ 10 ~ 30 μ m、アスペクト比約 2.0 ~ 3.0、材質 9A1

$\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ 、製品名「アルボレックス」、四国化成（株）社製）を 0.5 g 更に加え、ホモジナイザーで攪拌し、さらに膜原料溶液をシャーレに注ぎ込む代わりに、テフロンシート上において厚さ 30 μm のガラス繊維目抜平織（製品名「WEA 05C」、日東紡績（株）社製）にロールを用いて含浸した。含浸量は 50 g / m^2 に調整し、ロール含浸は 2 回行った。以降の処理は実施例 8 と同様にして膜を得た。膜は引っ張りや強度の繰り返し曲げによっても破断がなく、かつ強靭であった。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 27]

実施例 25において、用いる 50 μm のガラス繊維目抜平織「WEA 05E」をあらかじめシランカップリング剤であるトリヒドロキシシリルプロパンスルホン酸（Gelast 社製）の水溶液に 1 時間浸し、水溶液を含んだ状態のまま 80 °C のオーブンで 12 時間加熱した。得られた乾燥ガラス繊維を 2 時間水洗し、余剰のシランカップリング剤を除去した。このガラス繊維は、単独で 3×10^{-3} S / cm の伝導度を示した。この表面プロトン伝導化処理したガラス繊維を用いて実施例 25 と同様にして膜を作製した。膜の状態は実施例 25 と同様であった。膜の評価結果等を表 1 に示す。

[実施例 28]

実施例 17において、膜原料溶液をシャーレに注ぎ込む代わりに、テフロンシート上においてフッ素樹脂多孔質膜（日本ミリポア（株）メンブレンフィルタ JG、孔径 0.2 μ 、厚さ 60 μ ）にロールを用いて含浸した。含浸量は 50 g / m^2 に調整した。以降の処理は実施例 17 と同様にして膜を得た。膜は曲げ等によっても破断がなく、取り扱い性が

良好であった。膜の評価結果を表1に示す。

[実施例29]

実施例4で作製した膜を用いて単セル燃料電池を作製した。ガス拡散電極（E-T E K社製、2.0 mg白金ロード品）で膜を挟み込み、Electrochem社製単セル（膜面積5.25 cm²）に導入した単セル燃料電池を作製した。この燃料電池に対し、アノード側に水素、カソート側に酸素を導入し、出力に電子負荷を接続し、図1に示した電圧-電流曲線を得た。

1

	有機無機複合 架橋性 化合物(C)	有機無機複合構 造体(A)の炭素 原子含有有機鎖 の原料	酸基含有構造体(B) の原料	原料の 種類	(C): (B)の 原料 (モル比)	評価(1) 曲げ 試験	評価(2) 60°C伝導度 (s/cm)	評価(3) 140°C伝導度 (s/cm)	耐熱性 140°C	備考
実施例1	ピス(リエキシリル) オカツ	オカツチル	3-トリヒドロキシリルア バソスホン酸	(D)	スルホン酸 5:5	○	4.6×10 ⁻²	3.0×10 ⁻²	○	
実施例2	ピス(リエキシリル) オカツ	オカツチル	3-トリヒドロキシリルア バソスホン酸	(D)	スルホン酸 7:3	○	1.0×10 ⁻²	8.9×10 ⁻³	○	強韌
実施例3	ピス(リエキシリル) オカツ	オカツチル	3-トリヒドロキシリルア バソスホン酸	(D)	スルホン酸 4:6	○	7.5×10 ⁻²	5.5×10 ⁻²	○	若干もろい
実施例4	ピス(ジエキシリル) オカツ	オカツチル	3-トリヒドロキシリルア バソスホン酸	(D)	スルホン酸 5:5	○	2.2×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²	○	柔軟性大
実施例5	ピス(リエキシリル) ヘキサ	ヘキサチル	3-トリヒドロキシリルア バソスホン酸	(D)	スルホン酸 5:5	○	5.0×10 ⁻²	3.2×10 ⁻²	○	若干もろい
実施例6	ピス(リエキシリル) トライ	トライカチル	3-トリヒドロキシリルア バソスホン酸	(D)	スルホン酸 5:5	○	9.2×10 ⁻³	未測定	○	
実施例7	ピス(トリエキシリル) トリ・チルホキサン	ジ・チルホキサン	3-トリヒドロキシリルア バソスホン酸	(D)	スルホン酸 群細不明	○	8.7×10 ⁻³	未測定	○	柔軟性大、白 濁
実施例8	ピス(ジエキシリル) リ)オカツ	オカツチル	3-ブロムトリア トキシリル	(E)	カルボン酸 3:7	○	5.5×10 ⁻²	6.5×10 ⁻²	○	カルボン基過酢 酸酸化
実施例9	末端OH基 シロキサン	シ・チルホキサン	3-トリヒドロキシリルア バソスホン酸	(D)	カルボン酸 3:7	○	4.0×10 ⁻²	3.5×10 ⁻²	○	柔軟性有り
実施例10	ジオホスリジ・フェニ ルホキサン 共重合体	ホリジ・ホキシリル -ホリジ・フェニル ホキシリル 共重合体	3-トリヒドロキシリルア バソスホン酸	(D)	カルボン酸 1:5:8.6	○	3.8×10 ⁻²	3.6×10 ⁻²	○	柔軟性有り

表 1 一覧表

	有機無機複合 架橋性 化合物(C)	有機無機複合構 造体(A)の炭素 原子含有有機鎖 化合物(B)	原料の 種類	酸基の 種類	(C):(B)の 原料 (モル比)	評価(1) 曲げ 試験	評価(2) 60°C伝導度 (s/cm)	評価(2) 140°C伝導度 (s/cm)	評価(3) 140°C 耐熱性	備考
実施例 11	ビス(エキシジル)オクタメチル、末端0.8%ジチルジオキサン	カタチレジメチル ジオキサン	3-トビト-2-キシジルアミド ハニカルボン酸	(D)	カルボン酸	3:7	○	1.1×10 ⁻¹	9.6×10 ⁻²	○
実施例 12	ビス(エキシジル)オクタメチル	オクタメチル	3-トビト-2-キシジルアミド ハニカルボン酸	(D)	カルボン酸	3:7	○	7.8×10 ⁻²	8.2×10 ⁻²	○
実施例 13	ビス(エキシジル)オクタメチル	オクタメチル	ビス[3-(トリエキシジル)アミド]テトラスルフィド	(F)	カルボン酸	7:3	○	3.2×10 ⁻²	3.5×10 ⁻²	○
実施例 14	ビス(トリエキシジル)オクタメチル	オクタメチル	ビス[3-(トリエキシジル)アミド]スルフィド	(F)	カルボン酸	7:3	○	4.5×10 ⁻²	4.3×10 ⁻²	○
実施例 15	ビス(トリエキシジル)トコトリオキサン	トコトリオキサン	3-メチルトビトビドリメキシラム	(E)	カルボン酸	3:7	○	4.2×10 ⁻²	3.5×10 ⁻²	○
実施例 16	ビス(ジエキシジル)オクタメチル(1:1混合物)	オクタメチル	3-メチルトビトビドリメキシラム	(E)	カルボン酸	3:7	○	3.9×10 ⁻²	3.2×10 ⁻²	○
実施例 17	ビス(ジエキシジル)オクタメチル	オクタメチル	3-メチルトビトビドリメキシラムオキシマ	(E)	カルボン酸	3:7	○	1.2×10 ⁻¹	9.8×10 ⁻²	○
実施例 18	ビス(ジエキシジル)オクタメチル	オクタメチル	3-メチルトビトビドリメキシラムオキシマ	(E)	カルボン酸	3:7	○	6.8×10 ⁻²	5.5×10 ⁻²	○
実施例 19	ビス(ジエキシジル)オクタメチル	オクタメチル	3-メチルトビトビドリメキシラムオキシマ	(E)	カルボン酸	3:7	○	8.9×10 ⁻²	8.0×10 ⁻²	○
実施例 20	ビス(ジエキシジル)オクタメチル	オクタメチル	3-メチルトビトビドリメキシラムオキシマ	(E)	カルボン酸	3:7	○	5.1×10 ⁻²	4.4×10 ⁻²	○

特 1 - 準

	有機無機複合 架橋性 化合物(C)	有機無機複合構 造体(A)の炭素 原子含有有機鎖 の原料	酸基含有有機複合構 造体(B)の原料	原料の 種類	酸基の 種類	(C):(B)の 原料 (モル比)	評価(1) 曲げ 試験	評価(2) 60°C伝導度 (s/cm)	評価(3) 140°C伝導度 (s/cm)	備考
実施例 21	ビス(ジエトキシメチル) リルカブトキシビス(エト キジ)カブトキリ)オカ ソ、安定化Zn錯体	3-メカブトビリトリメ チルキシラジ	3-メカブトビリトリメ チルキシラジ	(E)	アルキ酸	3:7	○	3.3×10 ⁻²	2.8×10 ⁻²	○ 架橋促進剤 (G)使用
実施例 22	ビス(ジエトキシメチル) リルカブトキシビス(エト キジ)カブトキリ)オカ ソ、安定化Ti錯体	オカメチル	3-メカブトビリトリメ チルキシラジ	(E)	アルキ酸	3:7	○	2.7×10 ⁻²	2.1×10 ⁻²	○ 架橋促進剤 (G)使用
実施例 23	ビス(トリエトキシリル) カブタ	オカメチル	3-ブモビリトリメチ ルキシラジ (+無硫酸トリウム、 アロト化)	(H)	アルキ酸	5:5	○	1.7×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	○ 可撓性有り、 置換反応 実施
実施例 24	ビス(トリエトキシリル) カブタ	オカメチル	3-トリヒドロキシリルブ ルソルブン酸	(I)	アルキ酸	6:6	○	7.8×10 ⁻³	8.9×10 ⁻³	○ 白色膜。 強韧。
実施例 25	ビス(トリエトキシリル) オカソ	オカメチル	3-トリヒドロキシリルブ ルソルブン酸	(I)	アルキ酸	6:5	○	1.8×10 ⁻²	2.5×10 ⁻²	○ 曲げ耐性極 めて良好。
実施例 26	ビス(トリエトキシリル) オカソ	オカメチル	3-メカブトビリトリメ チルキシラジ	(E)	アルキ酸	3:7	○	5.6×10 ⁻³	7.7×10 ⁻³	○ 曲げ耐性良 好、強韧。
実施例 27	ビス(トリエトキシリル) オカソ	オカメチル	3-トリヒドロキシリルブ ルソルブン酸	(I)	アルキ酸	6:5	○	3.8×10 ⁻²	6.5×10 ⁻²	○ 曲げ耐性極 めて良好。
実施例 28	ビス(ジエトキシメチル) リルオカソ	オカメチル	3-メカブトビリトリメ チルキシラジゴマ	(E)	アルキ酸	3:7	○	3.3×10 ⁻²	7.2×10 ⁻²	○ 曲げ耐久性良 好。半透明白 色膜。

[比較例 1]

実施例 1において、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタンの代わりに、テトラエトキシシランを1.0 g用いたこと以外は、実施例 1と同様にして硬化を試みたが、測定可能な自立膜が得られず、細かな細片が得られるにとどまった。各種評価は不可能であった。膜の評価結果等を表 2に示す。

[比較例 2]

実施例 1において、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタンを用いず、3-(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸33%水溶液3.0 gのみを用い、実施例 1と同様にして膜を得た。硬化膜は得られず、流動物となつた。各種評価は不可能であった。膜の評価結果等を表 2に示す。

[比較例 3]

実施例 1において、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタンの代わりに、オクチルトリエトキシシランを用いたこと以外は、実施例 1と同様にして硬化を試みたが、測定可能な自立膜が得られず、極めて脆い薄膜が得られるにとどまったく。また、この膜は、水に溶解し、各種評価は不可能であった。膜の評価結果等を表 2に示す。

[比較例 4]

市販のP E F C用電解質膜であるNafion 117膜をそのまま使用した。膜の評価結果等を表 2に示す。

表 2

有機無機複合 架橋性 化合物(C)	有機無機複合構 造体(A)の炭素 原子含有有機鎖	酸基含有構造体(B) の原料	原料の 種類	酸基の 種類	(C):(B)の 原料 (モル比)	評価(1) 曲げ 試験	評価(2) 60°C伝導度 (s/cm)	評価(2) 140°C伝導度 (s/cm)	評価(3) 140°C 耐熱性	備考
比較例1 (テトラキシラ)	なし	3-トリヒドロジシリルアロ パソスルホン酸	(D)	スルホン酸	8:2	×	測定不能	測定不能	測定不 能	細片状
比較例2 なし	なし	3-トリヒドロジシリルアロ パソスルホン酸	(D)	スルホン酸	0:10	×	測定不能	測定不能	測定不 能	膜とれず
比較例3 カチオトリエキシラ	カチオトリエキシラ	3-トリヒドロジシリルアロ パソスルホン酸	(D)	スルホン酸	5:5	×	測定不能	測定不能	測定不 能	水に溶解
比較例4 Nafion117	—	—	—	スルホン酸	—	○	1.2×10 ⁻¹	2.2×10 ⁻²	×	変形大

表1に示した結果より明らかなように、膜中に、(a)複数のケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ炭素原子を含む有機無機複合構造体(A)と、(b)ケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ酸基を有する酸含有構造体(B)との両者を含むプロトン伝導性膜(実施例1~28)においては、高いプロトン伝導性と耐熱性を両立することができる。特に、140℃の耐熱性評価(評価3)においては、ほとんど変形などが無く、極めて良好である。また、実際に本発明の膜を用いて燃料電池発電が可能であることも確認した(実施例29)。このような性能は、膜中に、本発明の要件(a)、(b)の両者を満たしていることにより、初めて可能なものであって、例えば、有機無機複合構造体(A)のみの場合には、比較例には示していないが、プロトン伝導性が全く得られないことは自明である。

一方、表2に示した結果より明らかなように、酸含有構造体(B)のみでは、膜を作製すること自体が困難である(比較例2)。さらに、有機無機複合構造体(A)の構造中に柔軟成分である炭素原子含有構造を有さない場合には、ガラス状の膜となり、取り扱いが困難なばかりではなく、大面積の膜は得られない(比較例1)。また、有機無機複合構造体(A)が柔軟成分を有していても、架橋部を結ぶ結合を持たない場合には、Poiringsignonらの報告にもあるとおり、水に溶解する膜しか得られない(比較例3)。

以上のことから、本発明のプロトン伝導性膜の要件である、膜中に、(a)複数のケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ炭素原子を含む有機無機複合構造体(A)と、(b)ケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ酸基を有する酸含有構造体(B)との両者を含むという条件は、高温耐久性プロトン伝導性膜には必須であることがわかる。そして、本要件を

満たすことにより、低温から高温にかけて安定的なプロトン伝導性を示し、かつ、曲げることが可能な自立膜を得ることができた。

また、従来の代表的な電解質膜として用いられているフッ素系膜（比較例4）では、初期伝導度は高く、高温対応の伝導度も比較的良好ではあるが、膜は大きく非可逆的な変形が生じ、変形した膜を乾燥すると、硬い脆い膜となってしまった。このことから、従来の膜そのままでは、高温作動可能なPEFCには使用できないことが明らかである。

産業上の利用可能性

本発明によれば、ケイ素-酸素結合による架橋構造を有する架橋性プロトン伝導性膜であって、膜中に、(a) 膜中に複数のケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ炭素原子を含む有機無機複合構造体(A)と、(b) ケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ酸基を有する酸含有構造体(B)とを有することを要件とするプロトン伝導膜を作製することにより、高温においても良好に使用可能なプロトン伝導性膜を得ることができた。

これにより、近年注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池の動作温度を100°C以上に上げることができ、この結果、発電効率の向上、触媒のCO非毒の低減を達成することができる。また、動作温度の向上は、熱利用によるコジェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へとつながる。

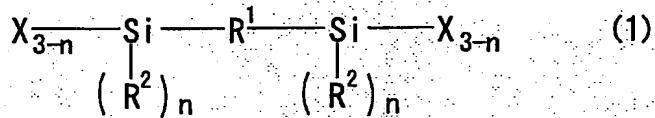
請求の範囲

1. ケイ素-酸素結合による架橋構造を有する架橋性のプロトン伝導性膜であって、該プロトン伝導性膜中に、

(a) 複数のケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ炭素原子を含む有機無機複合構造体 (A) と、

(b) ケイ素-酸素架橋と共有結合し、かつ酸基を有する酸含有構造体 (B) とを、有することを特徴とするプロトン伝導性膜。

2. 有機無機複合構造体 (A) は、次の式 (1) で示される構造体であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロトン伝導性膜。



(式中、X は架橋に関与する-O-結合又はOH基であり、R¹は炭素数 1 ~ 50 の炭素原子含有分子鎖基を表し、R²はメチル、エチル、ブロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、n は 0、1 又は 2 のいずれかである。)

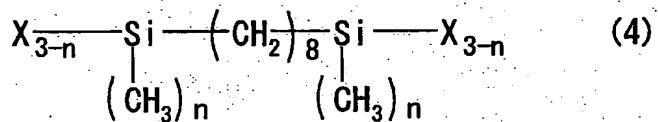
3. 式 (1) 中の R¹ は、炭化水素基であることを特徴とする請求項 2 に記載のプロトン伝導性膜。

4. 式 (1) 中の R¹ は、次の式 (3) で示される構造を有することを特徴とする請求項 3 に記載のプロトン伝導性膜。



(式中、nは1～30の整数である)

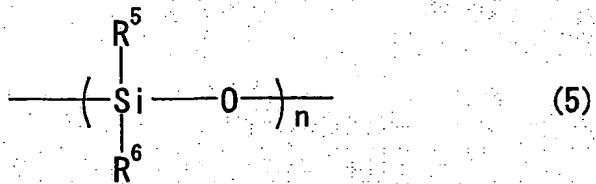
5. 有機無機複合構造体(A)は、次の式(4)で示される構造体であることを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性膜。



(式中、Xは架橋に関する-O-結合又はOH基であり、nは0、1又は2のいずれかである。)

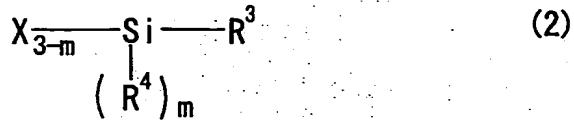
6. 式(1)中のR¹は、シロキサン構造を有することを特徴とする請求項2に記載のプロトン伝導性膜。

7. 式(1)中のR¹は、次の式(5)で示される構造を有することを特徴とする請求項6に記載のプロトン伝導性膜。



(式中、R⁵、R⁶は、メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基であり、同一であっても異なっていてもよい。また、nは1～20の整数である。)

8. 酸基含有構造体(B)は、次の式(2)で示される構造体であることを特徴とする請求項1に記載のプロトシ伝導性膜。



(式中、Xは架橋に関与する—O—結合又はOH基であり、R³は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基を表し、R⁴はメチル、エチル、ブロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。)

9. 式(2)中のR³が有する酸基は、スルホン酸基であることを特徴とする請求項8に記載のプロトン伝導性膜。

10. 式(2)中のR³は、次の式(6)で示される構造を有することを特徴とする請求項9に記載のプロトン伝導性膜。



(式中、nは1～20の整数である)

11. 式(6)中のnは、3であることを特徴とする請求項10に記載のプロトン伝導性膜。

12. 該プロトン伝導性膜中に、さらに、繊維材料(I)を複合させることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜。

13. 繊維材料(I)は、短繊維材料(J)及び/又は長繊維材料(K)からなることを特徴とする請求項12に記載のプロトン伝導性膜。

14. 繊維材料 (I) は、その表面をシランカップリング剤処理によりプロトン伝導性を有する表面にすることを特徴とする請求項 12 に記載のプロトン伝導性膜。

15. 繊維材料 (I) は、ガラス繊維であることを特徴とする請求項 12 に記載のプロトン伝導性膜。

16. ガラス繊維は、耐アルカリ性ガラス又は耐酸性ガラスから構成されることを特徴とする請求項 15 に記載のプロトン伝導性膜。

17. 長繊維材料 (K) は、ガラス繊維であって、織布、不織布又は抄造法により製造されたガラス繊維紙のいずれかの形態であることを特徴とする請求項 13 に記載のプロトン伝導性膜。

18. 長繊維材料 (K) は、目抜平織形態であることを特徴とする請求項 17 に記載のプロトン伝導性膜。

19. 長繊維材料 (K) は、 $300 \mu\text{m}$ 以下の厚みを有することを特徴とする請求項 17 に記載のプロトン伝導性膜。

20. 短繊維材料 (J) の含有量は、有機無機複合構造体 (A) と酸含有構造体 (B) との合計量 100 重量部に対して 1 ~ 75 重量部であることを特徴とする請求項 12 に記載のプロトン伝導性膜。

21. 短繊維材料 (J) は、ウイスカー (L) 及び／又はガラス短繊

維 (M) であることを特徴とする請求項 1 3 に記載のプロトン伝導性膜。

2 2. ウィスカー (L) は、直径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、長さが $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が $5 \sim 100$ の範囲のものであることを特徴とする請求項 2 1 に記載のプロトン伝導性膜。

2 3. ウィスカー (L) は、炭化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、ホウ酸アルミニウム、窒化ケイ素又は $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ からなることを特徴とする請求項 2 1 又は 2 2 に記載のプロトン伝導性膜。

2 4. 複数の架橋性シリル基を有し、かつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物 (C) と、架橋性シリル基を有し、かつ酸基を有する酸基含有化合物 (D) とを含有する混合物を調製する第 1 の工程と、それを製膜する第 2 の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合、又は縮合のみをさせることにより架橋構造を形成する第 3 の工程とを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 2 3 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

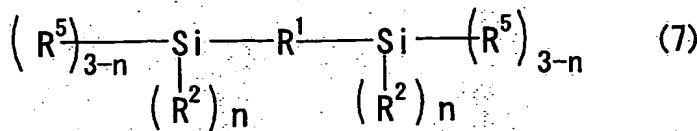
2 5. 複数の架橋性シリル基を有し、かつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物 (C) と、架橋性シリル基を有し、かつメルカプト基を有するメルカプト基含有化合物 (E) とを含有する混合物を調製する第 1 の工程と、それを製膜する第 2 の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する第 3 の工程と、更に得られた架橋体中のメルカプト基を酸化によりスルホン酸とする第 4 の工程とを含むことを特

徴とする請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

26. 複数の架橋性シリル基を有し、かつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物 (C) と、架橋性シリル基を有し、かつポリスルフィド基を有するポリスルフィド基含有化合物 (F) とを含有する混合物を調製する第 1 の工程と、それを製膜する第 2 の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する第 3 の工程と、更に得られた架橋体中のポリスルフィド基を酸化によりスルホン酸とする第 4 の工程とを含むことを特徴とする請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

27. 複数の架橋性シリル基を有し、かつこれに共有結合した炭素原子を有する有機無機複合架橋性化合物 (C) と、架橋性シリル基を有し、かつハロゲン基を有するハロゲン基含有化合物 (H) とを含有する混合物を調製する第 1 の工程と、それを製膜する第 2 の工程と、該製膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び縮合させることにより架橋構造を形成する第 3 の工程と、更に得られた架橋体中のハロゲン基をスルホン酸基に置換する第 4 の工程とを含むことを特徴とする請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

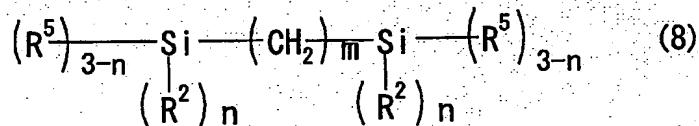
28. 有機無機複合架橋性化合物 (C) は、次の式 (7) で示される化合物であることを特徴とする請求項 24～27 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基を表し、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^5 はC1、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を表し、nは0、1又は2のいずれかである。)

29. 式(7)中の R^1 は、炭化水素基であることを特徴とする請求項28に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

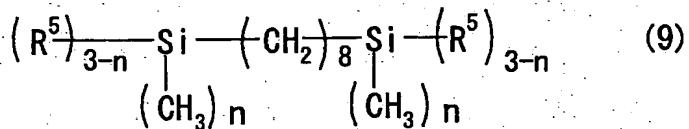
30. 有機無機複合架橋性化合物(C)は、次の式(8)で示される化合物であることを特徴とする請求項29に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^5 はC1、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を表し、mは1～30の整数であり、nは0、1又は2のいずれかである。)

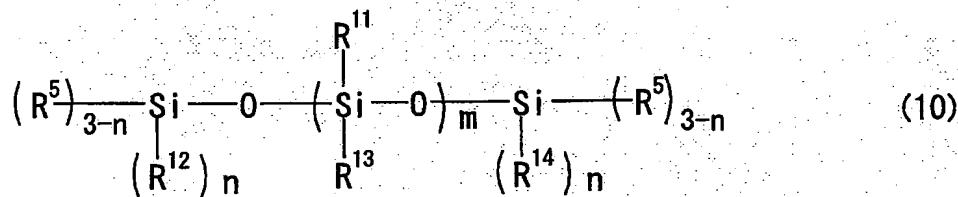
31. 有機無機複合架橋性化合物(C)は、次の式(9)で示される化合物であることを特徴とする請求項30に記載のプロトン伝導性膜の

製造方法。



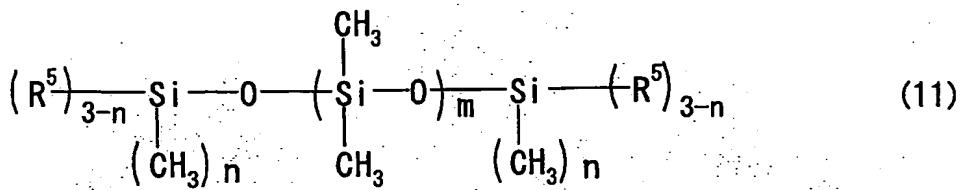
(式中、 R^5 は OCH_3 又は OC_2H_5 基を表し、 n は0、1又は2のいずれかである。)

32. 有機無機複合架橋性化合物(C)は、次の式(10)で示される化合物であることを特徴とする請求項28に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



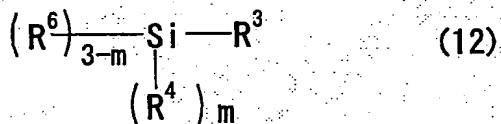
(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し同一であっても異なっていてもよく、 R^5 は CH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を示し、 m は1～30の整数であり、 n は0、1又は2のいずれかである。)

33. 有機無機複合架橋性化合物(C)は、次の式(11)で示される化合物であることを特徴とする請求項32に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^5 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を示し、 m は $1 \sim 30$ の整数であり、 n は 0 、 1 又は 2 のいずれかである。)

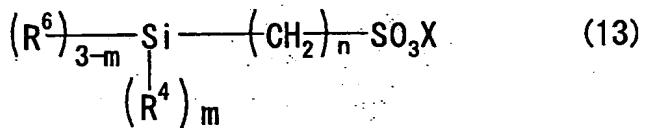
34. 酸基含有化合物 (D) は、次の式 (12) で示される化合物であることを特徴とする請求項 24 に記載のプロトン伝導性膜の製造方法



(式中、 R^3 は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCOCH_3 基のいずれかの基を表し、 m は 0 、 1 又は 2 のいずれかである。)

35. 酸基含有化合物 (D) の酸基は、スルホン酸基であることを特徴とする請求項 34 に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

36. 酸基含有化合物 (D) は、次の式 (13) で示される化合物であることを特徴とする請求項 35 に記載のプロトン伝導性膜の製造方法

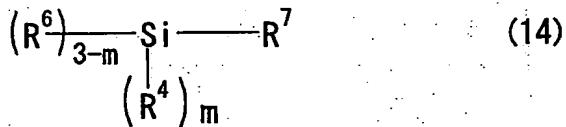


(式中、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は Cl 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 X は水素、アルカリ金属、アルキル基又はアンモニウム基のいずれかを表し、 m は0、1又は2のいずれかであり、 n は1～20の整数である。)

37. 式(13)中の n は、3であることを特徴とする請求項36に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

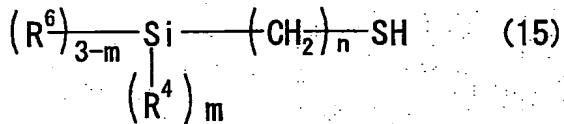
38. 有機無機複合架橋性化合物(C)と酸含有化合物(D)との混合比(重量基準)は、9:1～1:9の範囲内であることを特徴とする請求項24に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

39. メルカプト基含有化合物(E)は、次の式(14)で示される化合物であることを特徴とする請求項25に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



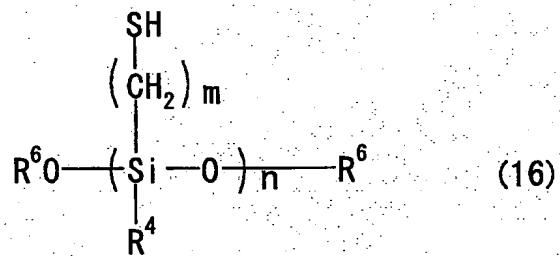
(式中、 R^7 は少なくとも一つはメルカプト基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は Cl 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 m は0、1又は2のいずれかである。)

40. メルカプト基含有化合物 (E) は、次の式 (15) で示される化合物であることを特徴とする請求項 3・9 に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は CH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は OCH_3 基のいずれかの基を表し、 m は 0、1 又は 2 のいずれかであり、 n は 1 ~ 20 の整数である。)

41. メルカプト基含有化合物 (E) は、次の式 (16) で示される化合物であることを特徴とする請求項 2・5 に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



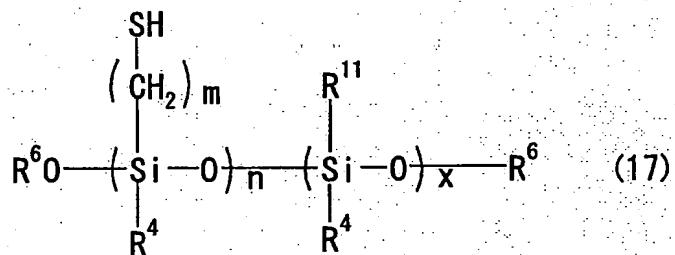
(式中、 R^6 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_6H_5 基のいずれかの基を示し、 R^4 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_6H_5 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 基又は O-Si 結合のいずれかの基を示し、 m は 1 ~ 20 の整数、 n は 3 ~ 500 の整数である。)

42. 式 (16) 中の R^4 が OCH_3 基であり、 m が 3 であり、 n が 3

~100の整数であることを特徴とする請求項41に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

43. 式(16)中のR⁴がCH₃基であり、mが3であり、nが3~300の整数であることを特徴とする請求項41に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

44. メルカプト基含有化合物(E)は、次の式(17)で示される化合物であることを特徴とする請求項25に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

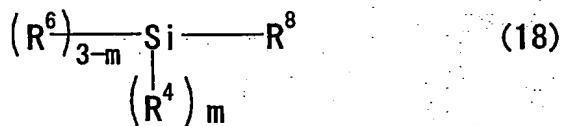


(式中、R⁶はH、CH₃、C₂H₅、C₃H₇又はC₆H₅基のいずれかの基を示し、R⁴はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₆H₅、OH、OCH₃、OC₂H₅又はOC₆H₅のいずれかの基を示し、R¹¹は炭素原子数6以下の置換基であり、mは1~20の整数、nは3~500の整数であり、n+xは500以下の整数である。なお、メルカプト基を含むユニットとR¹¹を含むユニットは、ブロック状に存在してもランダムに存在してもよい。)

45. 式(17)中のR⁴がOCH₃基であり、mが3であり、n+xが50以下の整数であることを特徴とする請求項44に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

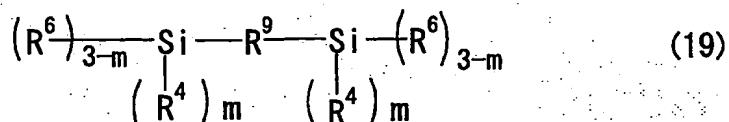
4 6. 有機無機複合架橋性化合物 (C) とメルカプト基含有化合物 (E) との混合比 (重量基準) は、9:1~1:9の範囲内であることを特徴とする請求項25に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

4 7. ポリスルフィド基含有化合物 (F) は、次の式 (18) で示される化合物であることを特徴とする請求項26に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、R⁸は少なくとも一つはポリスルフィド基を有する分子鎖基を表し、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、R⁶はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。)

4 8. ポリスルフィド基含有化合物 (F) は、次の式 (19) で示される化合物であることを特徴とする請求項47に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

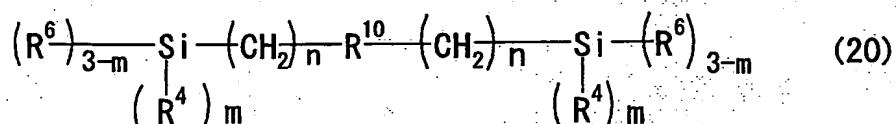


(式中、R⁹は少なくとも一つはポリスルフィド基を有する分子鎖基を表し、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、R⁶はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。)

CH₃基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。

)

49. ポリスルフィド基含有化合物(F)は、次の式(20)で示される化合物であることを特徴とする請求項48に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、R¹⁰はポリスルフィド基を表し、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、R⁶はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかを表し、nは1～6の整数である。)

50. 式(20)中のnは、3であることを特徴とする請求項49に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

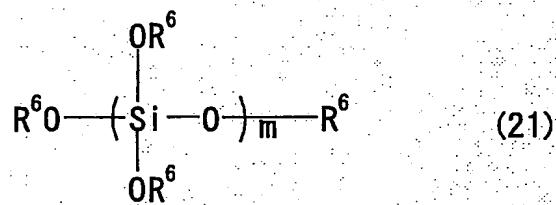
51. ポリスルフィド基は、テトラスルフィド基(—S—S—S—S—)であることを特徴とする請求項47～50のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

52. ポリスルフィド基は、ジスルフィド基(—S—S—)であることを特徴とする請求項47～50のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

53. 有機無機複合架橋性化合物 (C) とポリスルフィド基含有化合物 (F) との混合比 (重量基準) は、95:5~10:90の範囲内であることを特徴とする請求項26に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

54. 第1の工程において、さらに、加水分解性金属化合物からなる架橋促進剤 (G) を添加することを特徴とする請求項24~27のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

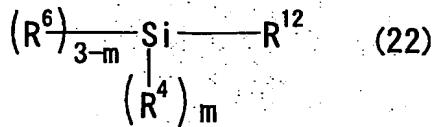
55. 架橋促進剤 (G) は、次の式 (21) で示される化合物であることを特徴とする請求項54に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^6 は CH_3 又は C_2H_5 のいずれかの基を示し、 m は1~300の整数である。)

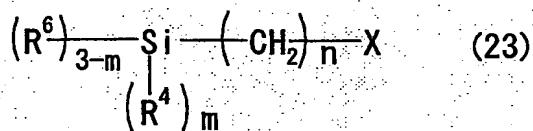
56. 架橋促進剤 (G) は、Ti、Zr又はAlを含む加水分解性金属化合物であることを特徴とする請求項54に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

57. ハロゲン基含有化合物 (H) は、次の式 (22) で示される化合物であることを特徴とする請求項27に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^{12} は少なくとも一つはハロゲン基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 m は0、1又は2のいずれかである。)

58. ハロゲン基含有化合物 (H) は、次の式 (23) で示される化合物であることを特徴とする請求項 57 に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、 R^6 は C_1 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_6H_5 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 X は C_1 、 B_r 又は I のいずれかを示し、 n は1～20の整数を示し、 m は0、1又は2のいずれかである。)

59. 有機無機複合架橋性化合物 (C) とハロゲン基含有化合物 (H) との混合比 (重量基準) は、9:1～1:9の範囲内であることを特徴とする請求項 27 に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

60. さらに、後工程で100～300℃の温度でエージングする工程を行うことを特徴とする請求項 24～27 のいずれか1項に記載の

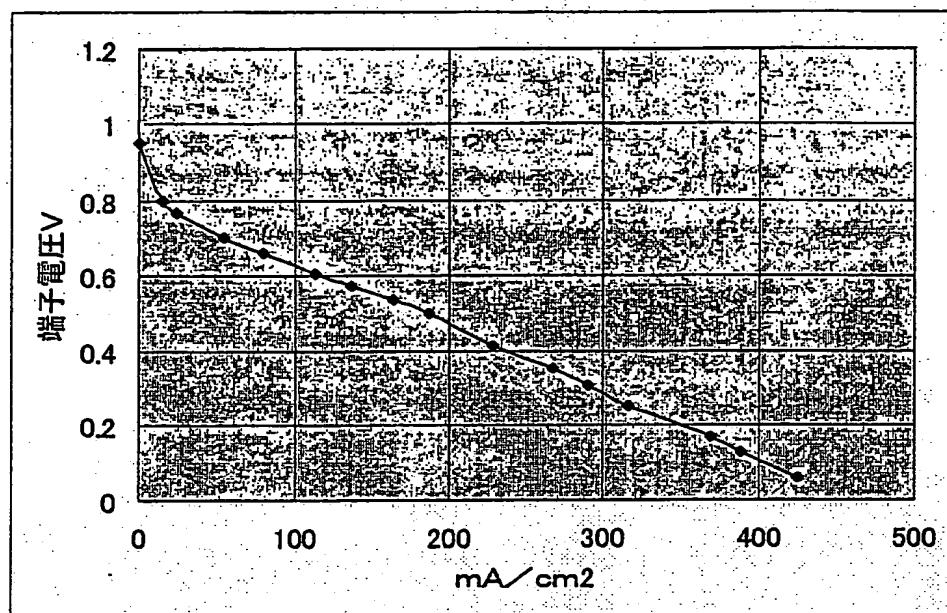
プロトン伝導性膜の製造方法。

6 1. プロトン伝導性膜中に纖維材料（I）として短纖維材料（J）を複合するときは、第1の工程において混合物中に短纖維材料（J）を添加することを特徴とする請求項24～27のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

6 2. プロトン伝導性膜中に纖維材料（I）として長纖維材料（K）を複合するときは、第2の工程においてシート状とした長纖維材料（K）に対して第1工程で得られる混合物を含浸させることを特徴とする請求項49～60のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

6 3. 請求項1～23のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池。

第1図



BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B1/06, H01M8/02, 8/10, C08J5/22, C08G77/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B1/06, H01M8/00-24, C08J5/22, C08G77/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-309016 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 October, 2002 (23.10.02), Particularly, Claims (Family: none)	1-63
A	JP 2001-35509 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09 February, 2001 (09.02.01), Full text (Family: none)	1-63

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 January, 2003 (27.01.03)Date of mailing of the international search report
12 February, 2003 (12.02.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP02/11242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/62620 A1 (CREAVIS GES TECHNOLOGIE & INNOVATION MBH), 09 December, 1999 (09.12.99), Particularly, Claims 1, 28 & NO 2000/437 A & EP 1017476 A1 & CZ 2000/361 A3 & JP 2002-516740 A	1-63
A	EP 581296 A2 (Dow Corning Toray Silicone Co.), 02 February, 1994 (02.02.94), Full text & JP 6-49213 A	1-63

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01B1/06, H01M8/02, 8/10, C08J5/22, C08G77/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01B1/06, H01M8/00-24, C08J5/22, C08G77/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2002-309016 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.10.23 特に特許請求の範囲を参照 ファミリーなし	1-63
A	JP 2001-35509 A (工業技術院長) 2001.02.09 文献全体 ファミリーなし	1-63

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文獻

国際調査を完了した日 27.01.03	国際調査報告の発送日 12.02.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森井 裕美	4X 9737 

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリーや*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	WO 99/62620 A1 (CREAVIS GES TECHNOLOGIE & INNOVATION MBH) 1999.12.09 特に特許請求の範囲第1項及び第28項を参照 &NO 2000/437 A &EP 1017476 A1 &CZ 2000/361 A3 &JP 2002-516740 A	1-63
A	EP 581296 A2 (DOW CORNING TORAY SILICONE CO.) 1994.02.02 文献全体 &JP 6-49213 A	1-63